

5061533

特許協力条約に基づいて公開された国際公開

Rec'd P

10/506533

PTO 03 SEP 2004

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 9 月 12 日 (12.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/075087 A1

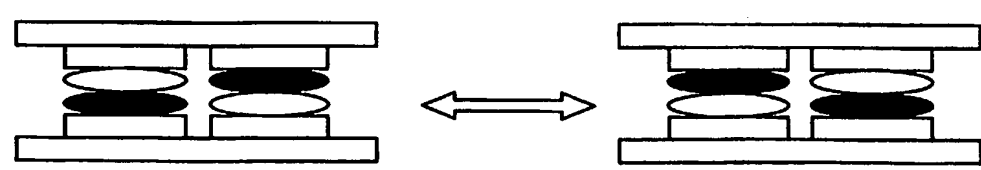
- (51) 国際特許分類: G02F 1/167, 1/17
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/02645
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 6 日 (06.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 - 特願2002-60760 2002 年 3 月 6 日 (06.03.2002) JP
 - 特願2002-133171 2002 年 5 月 8 日 (08.05.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8340 東京都中央区京橋 1 丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 増田 善友 (MASUDA, Yoshitomo) [JP/JP]; 〒205-0023 東京都羽村市神明台 3-5-28 Tokyo (JP). 薬師寺 学 (YAKUSHIJI, Manabu) [JP/JP]; 〒207-0022 東京都東大和市桜が丘 2-2-23-1 Tokyo (JP). 村田 和也 (MURATA, Kazuya) [JP/JP]; 〒187-0031 東京都小平市小川東町 3-5-5 Tokyo (JP). 二瓶 則夫 (NIHEL, Norio) [JP/JP]; 〒187-0031 東京都小平市小川東町 3-5-5 Tokyo (JP). 高木 光治 (TAKAGI, Mitsuharu) [JP/JP]; 〒211-0051 神奈川県川崎市中原区宮内 3-2-1-33-304 Kanagawa (JP). 田沼逸夫 (TANUMA, Itsuo) [JP/JP]; 〒350-0335 埼玉県狭山市柏原 3405-181 Saitama (JP). 北野 創 (KITANO, Sou) [JP/JP]; 〒187-0031 東京都小平市小川東町 3-5-5 Tokyo (JP). 川越 隆博 (KAWA-GOE, Takahiro) [JP/JP]; 〒359-1105 埼玉県所沢市青葉台 1302-57 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 杉村 興作, 外 (SUGIMURA, Kosaku et al.); 〒100-0013 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号霞山ビルディング Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: IMAGE DISPLAYING APPARATUS AND METHOD

(54) 発明の名称: 画像表示装置および方法



(57) Abstract: An image displaying apparatus and method of the first invention are disclosed, in which a powdery fluid composed of a solid material stably floating as a dispersant in a gas and exhibiting a high fluidity in an aerosol state is sealed in the space between opposed substrates. An image displaying apparatus of the second invention is further disclosed, in which a porous spacer is placed between opposed substrates at least one of which is transparent, a powdery fluid composed of a solid material stably floating as a dispersant in a gas and exhibiting a high fluidity in an aerosol stage is sealed in and moved by, e.g., a coulomb force.

(57) 要約: 第 1 発明の画像表示装置及び画像表示方法では、対向する基板間に、気体中に固体状物質が分散質として安定に浮遊するエアロゾル状態で高流動性を示す粉流体を封入する。また、第 2 発明の画像表示装置では、少なくとも一方が透明な対向する基板間に、多孔性スペーサーを配置し、気体中に固体状物質が分散質として安定に浮遊するエアロゾル状態で高流動性を示す粉流体を封入し、クーロン力などにより粉流体を移動させる。

WO 03/075087 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

画像表示装置および方法

技術分野

本発明は、静電気を利用した粒子の移動に伴い画像を繰り返し表示、消去できる画像表示装置および方法に関する。

背景技術

液晶（LCD）に代わる画像表示装置として、電気泳動方式、エレクトロクロミック方式、サーマル方式、2色粒子回転方式などの技術を用いた画像表示装置（ディスプレイ）が提案されている。

これらの画像表示装置は、LCDに比べて、通常の印刷物に近い広い視野角が得られる、消費電力が小さい、メモリー機能を有している等のメリットから、次世代の安価な表示装置として考えられ、携帯端末用表示、電子ペーパー等への展開が期待されている。

最近、分散粒子と着色溶液からなる分散液をマイクロカプセル化し、これを対向する基板間に配置する電気泳動方式が提案されている。しかしながら、電気泳動方式では、低比重の溶液中に酸化チタンなどの高比重の粒子を分散させているために、沈降しやすく、分散状態の安定性維持が難しく、また、色をつけるために溶液に染料等を添加しているために長期保存性に難があり、画像繰り返し安定性に欠けるという問題を抱えている。マイクロカプセル化しても、セルサイズをマイクロカプセルレベルにし、見かけ上、このような欠点が現れ難くしているだけで、本質的な問題は何ら解決されていない。

以上のような溶液中での挙動を利用した電気泳動方式に対し、溶液を使わず、導電性粒子と電荷輸送層を基板の一部に組み入れた方式も提案されている（例えば、趙 国来、外3名、“新しいトナーディスプレイデバイス（I）”、199

9年7月21日、日本画像学会年次大会（通算83回）“Japan Hardcopy'99”、p. 249-252）。この方式は、溶液を全く用いないために、電気泳動方式で問題となっていた粒子の沈降、凝集等の問題が解決される。

しかしながら、この粒子と基板から成る気体中での粒子挙動を利用した方式では、駆動電圧が大幅に増大し、電気泳動方式が数十ボルト程度で粒子を移動可能であったのに対し、数百ボルト以上でないと粒子を移動できないという新たな問題を生じる。このような乾式表示装置では、基板の一部に電荷輸送層、更には電荷発生層を配置するために構造が複雑になると共に、導電性粒子から電荷を一定に逃がすことが難しく、安定性に欠ける。

発明の開示

本発明の第1発明は、上記実情に鑑みて鋭意検討された新しいタイプの画像表示装置および方法に関するものであり、静電気を利用して画像を繰り返し表示する方法において、駆動電圧を大幅に低下させ、安価な、かつ、安定性に優れる画像表示装置および方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、液体の特徴である流動性と、固体の特徴である一定の外形保持性とを兼ね備えた粉流体を用いることにより、高応答速度を示し、安価な、かつ、安定性向上と駆動電圧低減の両立を達成した全く新しい画像表示装置および方法が見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明の第1発明は、以下の画像表示装置および方法を提供するものである。

1. 少なくとも一方が透明な対向する基板間に、気体中に固体状物質が分散質として安定に浮遊するエアロゾル状態で高流動性を示す粉流体を封入し、粉流体を移動させることを特徴とする画像表示装置。
2. 粉流体が粉体の流動性を示す指数である安息角を持たない上記1の画像表示装置。

3. 粉流体の最大浮遊時の見かけ体積が未浮遊時の2倍以上である上記1または2の記載の画像表示装置。

4. 粉流体の見かけ体積の時間変化が次式を満たすものである上記1～3のいずれかの画像表示装置。

$$V_{10}/V_5 > 0.8$$

なお、 V_5 は最大浮遊時から5分後の粉流体の見かけ体積 (cm^3)、 V_{10} は最大浮遊時から10分後の粉流体の見かけ体積 (cm^3) を示す。

5. 粉流体を構成する粒子物質の平均粒子径 $d(0.5)$ が $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ である上記1～4のいずれかの画像表示装置。

6. 下記式で表される粉流体を構成する粒子物質の粒子径分布 Span が5以下である上記1～5のいずれかの画像表示装置。

$$\text{Span} = (d(0.9) - d(0.1)) / d(0.5)$$

(但し、 $d(0.5)$ は粉流体を構成する粒子物質の50%がこれより大きく、50%がこれより小さいという粒子径を μm で表した数値、 $d(0.1)$ はこれ以下の粉流体を構成する粒子物質の比率が10%である粒子径を μm で表した数値、 $d(0.9)$ はこれ以下の粉流体を構成する粒子物質が90%である粒子径を μm で表した数値を示す。)

7. 下記式で表される粉流体の溶剤不溶率が50%以上である上記1～6のいずれかの画像表示装置。

$$\text{溶剤不溶率}(\%) = (B/A) \times 100$$

(但し、Aは粉流体の溶剤浸漬前重量、Bは良溶媒中に粉流体を25℃で24時間浸漬した後の樹脂成分の重量を示す。)

8. 粉流体が、平均粒子径20～100 nmの無機微粒子が表面に固着した物質である上記1～7のいずれかの画像表示装置。

9. 粉流体が、2種以上の無機微粒子が表面に固着した物質である上記8の画像表示装置。

10. 無機微粒子がシリコンオイルで処理されたものである上記8または9の画像表示装置。

11. 基板間に粉流体を静電塗装装置により封入したものである上記1～10のいずれかの画像表示装置。

12. 対向する基板間の空隙が、25℃における相対湿度が60%RH以下の気体で満たされている上記1～11のいずれかの画像表示装置。

13. 複数の表示セルにより構成されたものである上記1～12のいずれかの画像表示装置。

14. 隔壁が、スクリーン印刷法、サンドブラスト法、感光体ペースト法およびアディティブ法のいずれかの方法で形成されたものである上記1～13のいずれかの画像表示装置。

15. 隔壁が片リブ構造である上記1～14のいずれかの画像表示装置。

16. 少なくとも一方が透明な対向する基板間に、気体中に固体状または液体状の微小物質が分散質として安定に浮遊するエアロゾル状態で高流動性を示す粉流体を封入し、粉流体を移動させることを特徴とする画像表示方法。

また、本発明の第2発明は、上記実情に鑑みて鋭意検討されたものであり、液体の特徴である流動性と、固体の特徴である一定の外形保持性とを兼ね備えた粉流体を用い、安価な、かつ、耐久性向上と駆動電圧低減の両立を達成した画像表示装置を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、対向する基板とクーロン力などにより移動する物質から構成される表示装置において、そのクーロン力などにより移動する粉流体を用い、その粉流体が封入される基板間に多孔性スペーサーを配置することにより、安価な、かつ、耐久性向上と駆動電圧低減の両立を達成した画像表示装置を見出し、本発明に至った。

即ち、本発明の第2発明は、以下の画像表示装置および方法を提供するものである。

17. 少なくとも一方が透明な対向する基板間に多孔性スペーサーを配置し、気体中に固体状物質が分散質として安定に浮遊するエアロゾル状態で高流動性を示す粉流体を封入し、粉流体を移動させることを特徴とする画像表示装置。

18. 粉流体が粉体の流動性を示す指数である安息角を持たない請求項17に記載の画像表示装置。

19. 多孔性スペーサーの外周部にホットメルト接着剤を付与したものである上記17または18の画像表示装置。

20. 透明基板を有する表示側の多孔性スペーサーの開口率が50～95%である上記17～19のいずれかの画像表示装置。

21. 多孔性スペーサーの孔径が表示側と非表示側とで異なり、

$$(\text{表示側の孔の径}) / (\text{非表示側の孔の径}) > 1.1$$

である上記17～20のいずれかの画像表示装置。

22. 粉流体の最大浮遊時の見かけ体積が未浮遊時の2倍以上である上記17～21のいずれかの画像表示装置。

23. 粉流体の見かけ体積の時間変化が次式を満たすものである上記17～22のいずれか1項の画像表示装置。

$$V_{10} / V_5 > 0.8$$

なお、 V_5 は最大浮遊時から5分後の粉流体の見かけ体積 (cm^3)、 V_{10} は最大浮遊時から10分後の粉流体の見かけ体積 (cm^3) を示す。

24. 粉流体を構成する粒子物質の平均粒子径 $d(0.5)$ が $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ である上記17～23のいずれかの画像表示装置。

25. 下記式で表される粉流体を構成する粒子物質の粒子径分布 Span が5以下である上記17～24のいずれかの画像表示装置。

$$\text{Span} = (d(0.9) - d(0.1)) / d(0.5)$$

(但し、 $d(0.5)$ は粉流体を構成する粒子物質の50%がこれより大きく、50%がこれより小さいという粒子径を μm で表した数値、 $d(0.1)$ はこれ以下の粉流体

を構成する粒子物質の比率が 10%である粒子径を μm で表した数値、d (0.9)はこれ以下の粉流体を構成する粒子物質が 90%である粒子径を μm で表した数値を示す。)

26. 下記式で表される粉流体の溶剤不溶率が 50%以上である上記 17～25 のいずれかの画像表示装置。

$$\text{溶剤不溶率 (\%)} = (B/A) \times 100$$

(但し、Aは粉流体の溶剤浸漬前重量、Bは良溶媒中に粉流体を 25℃で 24時間浸漬した後の樹脂成分の重量を示す。)

27. 粉流体が、平均粒子径 20～100 nmの無機微粒子が表面に固着した物質である上記 17～26 のいずれかの画像表示装置。

28. 粉流体が、2種以上の無機微粒子が表面に固着した物質である上記 27 の画像表示装置。

29. 無機微粒子がシリコンオイルで処理されたものである上記 27 または 28 の画像表示装置。

30. 基板間に粉流体を静電塗装装置により封入したものである上記 17～29 のいずれかの画像表示装置。

31. 対向する基板間の空隙が、25℃における相対湿度が 60% RH以下の気体で満たされている上記 17～30 のいずれかの画像表示装置。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明の画像表示装置における表示方式の一例を示す説明図である。

図 2 は本発明の画像表示装置における表示方式の他の例を示す説明図である。

図 3 は本発明の画像表示装置における構造の一例を示す説明図である。

図 4 は本発明の画像表示装置における隔壁の形状の一例を示す図である。

図 5 は本発明の画像表示装置においてスクリーン印刷法により隔壁材料の形成を行う場合の工程の説明図である。

図 6 は本発明の画像表示装置においてサンドブラスト法により隔壁材料の形成

を行う場合の工程の説明図である。

図 7 は本発明の画像表示装置において感光体ペースト法により隔壁材料の形成を行う場合の工程の説明図である。

図 8 は本発明の画像表示装置においてアディティブ法により隔壁材料の形成を行う場合の工程の説明図である。

図 9 は本発明の画像表示装置の表示機能の評価における印加電圧と反射濃度の関係を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

静電気を利用した画像表示用パネルでは、対向する基板間に粒子を封入した表示用パネルに何らかの手段でその基板間に電界が付与される。正に帯電した基板部位に向かっては負に帯電した粒子がクーロン力などによって引き寄せられ、また負に帯電した基板部位に向かっては正に帯電した粒子がクーロン力などによって引き寄せられ、それら粒子が対向する基板間を往復運動することにより、画像表示がなされる。

従って、基板間に封入する粒子は、繰り返し時あるいは保存時の安定性を維持できるように移動し、かつ、ディスプレイとしては低電圧で駆動できるように、表示装置を設計する必要がある。

ところが、従来の表示装置では、繰り返し時あるいは保存時の安定性を実現しようとする、それを阻害する主要因である溶液を全く用いない、粒子と基板を基本構成要素とする、いわゆるトナー方式に代表される乾式タイプの静電表示を選択し、逆に、駆動電圧の低減化を実現しようとする、溶液中での電気泳動を利用した、粒子と基板と粒子が泳動する十分な溶液を基本構成要素とする、いわゆる湿式タイプの静電表示を選択せざるを得なかった。

すなわち、沈降、凝集を避けた繰り返し時、保存時の安定性向上化と、駆動電圧の低減化とは二律背反し、両立は困難であった。

本発明では、全く新たな状態物質である粉流体をクーロン力などにより移動す

る表示媒体として利用することにより、繰り返し時、保存時の安定性向上と、低電圧駆動および高応答速度が両立する全く新しい表示装置および方法を見出したものである。

本発明における「粉流体」は、気体の力も液体の力も借りずに、自ら流動性を示す、流体と粒子の特性を兼ね備えた両者の中間状態の物質である。好ましくは、粉体の流動性を規定する安息角を持たないほど流動性に富んだ物質である。

例えば、液晶は液体と固体の中間的な相と定義され、液体の特徴である流動性と固体の特徴である異方性（光学的性質）を有するものである（平凡社：大百科事典）。一方、粒子の定義は、無視できるほどの大きさであっても有限の質量をもった物体であり、重力の影響を受けるとされている（丸善：物理学事典）。

ここで、粒子でも、気固流動層体、液固流動体という特殊状態があり、粒子に底板から気体を流すと、粒子には気体の速度に対応して上向きの力が作用し、この力が重力とつりあう際に、流体のように容易に流動できる状態になるものを気固流動層体と呼び、同じく、流体により流動化させた状態を液固流動体と呼ぶとされている（平凡社：大百科事典）。このように気固流動層体や液固流動体は、気体や液体の流れを利用した状態である。

本発明では、このような気体の力も、液体の力も借りずに、自ら流動性を示す状態の物質を、特異的に作り出せることが判明し、これを粉流体と定義した。

すなわち、本発明における粉流体は、液晶（液体と固体の中間相）の定義と同様に、粒子と液体の両特性を兼ね備えた中間的な状態で、先に述べた粒子の特徴である重力の影響を極めて受け難く、高流動性を示す特異な状態を示す物質である。このような物質はエアロゾル状態、すなわち気体中に固体状もしくは液体状の物質が分散質として比較的安定に浮遊する分散系で得ることができ、本発明の画像表示装置で固体状物質を分散質とするものである。

本発明の画像表示装置は、少なくとも一方が透明な対向する基板間に、気体中に固体粒子が分散質として安定に浮遊するエアロゾル状態で高流動性を示す粉流

体を封入するものであり、このような粉流体は、低電圧のクーロン力などにより容易に安定して移動させることができる。

本発明の好適例として用いる粉流体の安息角の測定について説明する。

粉体の流動性を示す指標として、安息角が広く用いられている。これは重力場において粉体層の自由表面が臨界応力状態となったときその表面が水平面となす角であり、数値が小さいほど流動性がよいこと示すものである。

しかし、同一粉体でも測定方法により安息角の値はかなり異なる。

測定方法には次の3つがある。1) 注入法：これは水平面へ上方から粉体を注入して円錐状に堆積させ、その斜面の傾斜角を測定する方法である。2) 排出法：これは最初容器の中に充填した粉体を、底部の排出口を開くなどして重力により排出させ残留層の自由表面の傾斜角を測定する方法である。3) 傾斜法：これは容器に粉体を充填して自由表面を水平にならし、容器ごと傾斜させて表面の粉体粒子が滑り始める傾斜角を測定するものである。

上記記載の方法によって本発明の粉流体の安息角を測定しようとする、1) の注入法では、粉流体は円錐状の堆積状態を形成しないためその傾斜角を測定できないし、2) の排出法では、粉流体は残留層を形成しないためその傾斜角の測定ができないし、3) の傾斜法では、表面の粒子が滑り始める状態を目視で捉えられないためその傾斜角の測定ができない。

このように本発明の粉流体では、上記いずれの方法を用いても安息角を測定することができない。すなわち、本発明の粉流体は安息角を持たないほどの高流動性を示す特異な状態を示す物質である。

本発明の画像表示装置における画像表示は、図1に示すように2種以上の色の異なる粉流体を基板と垂直方向に移動させる表示方式と、図2に示すように1種の色の粉流体を基板と平行方向に移動させる表示方式のいずれへも適用できるが、安定性の上から、前者の方式が好ましい。

図3は本発明の画像表示装置の構造例を示す説明図である。すなわち、本発明

の画像表示装置（第1発明）は、図3（a）に示すように、対向する基板1、基板2と、これらの基板間の粉流体3および、必要に応じて設ける隔壁4により形成される。また、本発明の画像表示装置（第2発明）は、図3（b）、（c）に示すように、対向する基板1、基板2と、多孔性スペーサー4および粉流体3により形成される。

本発明の画像表示装置において、基板1、基板2の少なくとも一方は装置外側から粉流体3の色が確認できる透明基板であり、可視光の透過率が高くかつ耐熱性の良い材料が好適である。

画像表示装置としての可撓性の有無は用途により適宜選択され、例えば、電子ペーパー等の用途には可撓性のある材料、携帯電話、PDA、ノートパソコン類の携帯機器表示等の用途には可撓性のない材料が好適である。

基板材料を例示すると、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルフオン、ポリエチレン、ポリカーボネートなどのポリマーシートや、ガラス、石英などの無機シートが挙げられる。

基板厚みは、 $2 \sim 5000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ が好適であり、薄すぎると、強度、基板間の間隔均一性を保ちにくくなり、厚すぎると、表示機能としての鮮明さ、コントラストの低下が発生し、特に、電子ペーパー用途の場合にはフレキシビリティ性に欠ける。

基板には、必要に応じて電極を設けても良い。

基板に電極を設けない場合は、基板外部表面に静電潜像を与え、その静電潜像に応じて発生する電界にて、所定の特性に帯電した色のついた粉流体を基板に引き寄せあるいは反発させることにより、静電潜像に対応して配列した粉流体を透明な基板を通して表示装置外側から視認する。なお、この静電潜像の形成は、電子写真感光体を用い通常電子写真システムで行われる静電潜像を本発明の画像表示装置の基板上に転写形成する、あるいは、イオンフローにより静電潜像を基板上に直接形成する等の方法で行うことができる。

基板に電極を設ける場合は、電極部位への外部電圧入力により基板上の各電極位置に生じた電界により、所定の特性に帯電した色の粉流体を引き寄せあるいは反発させることにより、静電潜像に対応して配列した粉流体を透明な基板を通して表示装置外側から視認する。

この際の電極は、透明かつパターン形成可能である導電性材料で形成され、例示すると、酸化インジウム、アルミニウムなどの金属類、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子類が挙げられ、真空蒸着、塗布などの形成手法が例示できる。なお、電極厚みは、導電性が確保でき光透過性に支障なければ良く、 $3 \sim 1000 \text{ nm}$ 、好ましくは $5 \sim 400 \text{ nm}$ が好適である。この場合の外部電圧入力は、直流あるいは交流を重畳しても良い。

本発明の画像表示装置（第1発明）では、粉流体の基板平行方向の余分な移動を阻止するために、対向する基板をつなぐ隔壁を形成し、表示部を複数の表示セルにより構成することが好ましい。

隔壁の形状は、表示にかかわる粉流体のサイズにより適宜最適設定され、一概には限定されないが、隔壁の幅は $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 500 \mu\text{m}$ に、隔壁の高さは $10 \sim 5000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 500 \mu\text{m}$ に調整される。

また、隔壁を形成するにあたり、対向する両基板の各々にリブを形成した後に接合する両リブ法と、片側の基板上にのみリブを形成する片リブ法が考えられるが、本発明の画像表示装置では、接合時のずれを防止する狙いから、片リブ法による隔壁形成が好ましい。

これらリブからなる隔壁により形成される表示セルは、図4に示すごとく、基板平面方向からみて四角状、三角状、ライン状、円形状が例示される。

表示側から見える隔壁断面部分に相当する部分（表示セルの枠部の面積）はできるだけ小さくした方が良く、画像表示の鮮明さが増す。

隔壁の形成方法を例示すると、スクリーン印刷法、サンドブラスト法、感光体

ペースト法、アディティブ法が挙げられる。

スクリーン印刷法の具体的プロセスとしては、図5に例示するように以下の工程からなる。

- (1) 隔壁材料となるペーストを作製する。
- (2) 隔壁パターンを印刷できるステンレスメッシュ、ポリエステルメッシュなどからなる製版を準備する。
- (3) 片側の基板（必要に応じて、前述した電極パターンを形成した基板）の上に、製版を介して、ペーストを塗布転写する。
- (4) 加熱などにより硬化させる。
- (5) (3)～(4)を、所定の厚み（隔壁の高さに相当）になるまで繰り返し、所望とする隔壁形状を作製する。

ここで、製版は、所定の隔壁パターンを印刷できればいずれでも良いが、例えば、高テンションを確保するためにメッキ処理したメッシュ、高張力材料メッシュなどの金属メッシュ、ポリエステルメッシュ、テトロンメッシュなどの化学繊維メッシュ、あるいは、版枠と印刷エリアの間にポリエステルメッシュを接合したコンビネーションタイプメッシュなどを用いることができる。

スクリーン印刷には、通常のスクリーン印刷機を用いることができ、前述製版を介して、ペーストをスキージ、スクレーパーを使い、基板上に転写させる。

この場合、スキージのアタック角度は $10 \sim 30$ 度、好ましくは $15 \sim 25$ 度、スキージ速度は $5 \sim 500 \text{ mm/sec}$ 、好ましくは $20 \sim 100 \text{ mm/sec}$ 、スキージ印圧は $0.1 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $0.5 \sim 3 \text{ kg/cm}^2$ とすることが好ましい。

サンドブラスト法の具体的プロセスとしては、図6に例示するように、以下の工程からなる。

- (1) 隔壁材料となるペーストを作製する。
- (2) 片側の基板（必要に応じて、前述した電極パターンを形成した基板）の上

に、ペーストを塗布し、乾燥硬化させる。

(3) その上に、ドライフィルムフォトリソグレイスを貼り付ける。

(4) 露光、エッチングで隔壁となるパターン部分のみを残す。

(5) リソグレイスが除去されたパターン部分を、サンドブラストにより、所定のリップ形状となるまでエッチングする。

なお、サンドブラストする場合、留意すべきことは、研磨材に加えるエア圧力と研磨材の噴射量のバランスを調整して、サンドブラスト装置のノズルから噴射される研磨材の直進性をできるだけ確保する事であり、これにより、研磨材の余分な拡散が少なくなるために、特に隔壁のサイドエッジが少なくなるため、形成される隔壁の最終形状がきれいになる。

サンドブラストに用いる研磨材は、ガラスビーズ、タルク、炭酸カルシウム、金属粉体などをも用いることができる。

感光性ペースト法の具体的プロセスとしては、図7に例示するように、以下の工程からなる。

(1) 感光性樹脂を含む感光性ペーストを作製する。

(2) 片側の基板（必要に応じて、前述した電極パターンを形成した基板）の上に、感光性ペーストを塗布する。

(3) フォトマスクを用いて、隔壁に相当する部位にのみ露光し、感光ペーストを硬化させる。

（必要に応じて、所望の隔壁高さになるまで(2)、(3)を繰り返す）

(4) 現像して、非硬化部分を取り除く。

(5) 必要に応じて、硬化部分を焼成する。

なお、感光性ペーストは、少なくとも無機粉体、感光性樹脂、光開始剤を含み、その他として溶剤、樹脂、添加剤から成る。

アディティブ法の具体的プロセスとしては、図8に例示するように、以下の工程からなる。

- (1) 基板上にフォトレジストフィルムを貼り付ける。
- (2) 露光エッチングにより、形成させたい隔壁と隔壁との間になる部分のみにフォトレジストフィルムを残す。
- (3) 隔壁材料となるペーストを作製し、硬化させる。
- (4) フォトレジストフィルムを取り除き、所定の隔壁形状を形成する。

隔壁用のペーストは、少なくとも無機粉体および樹脂を含み、その他として溶剤、添加剤等からなる。無機粉体とは、セラミック粉体やガラス粉体であり、1種あるいは2種以上を組み合わせ使用して使用する。

セラミック粉体を例示すると、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 CuO 、 MgO 、 TiO_2 、 ZnO などの酸化物系セラミック、 SiC 、 AlN 、 Si_3O_4 などの非酸化物系セラミックが挙げられる。

ガラス粉体を例示すると、原料となる SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 ZnO を熔融、冷却、粉碎したものが挙げられる。なお、ガラス粉体のガラス転移点 T_g は、 $300 \sim 500^\circ C$ にあることが好ましく、この範囲では焼成プロセスでの低温化が図られるので、樹脂へのダメージが少ないメリットがある。

隔壁のペーストにおいて、下記式で示される無機粉体の粒子径分布 Span を8以下、好ましくは5以下とすることが好ましい。

$$\text{Span} = (d(0.9) - d(0.1)) / d(0.5)$$

(但し、 $d(0.5)$ は粒子の50%がこれより大きく、50%がこれより小さいという粒子径を μm で表した数値、 $d(0.1)$ はこれ以下の粒子の比率が10%である粒子径を μm で表した数値、 $d(0.9)$ はこれ以下の粒子が90%である粒子径を μm で表した数値である。)

Span を8以下の範囲とすることにより、ペースト中の無機粉体のサイズが揃い、先に述べたペーストを塗布～硬化するプロセスを繰り返し積層しても、精度良い隔壁形成を行うことができる。

また、ペースト中の無機粉体の平均粒子径 $d(0.5)$ を、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。このような範囲にすることにより、同様に、繰り返し積層時に精度良い隔壁形成を行うことができる。

なお、上記の粒子径分布及び粒子径は、レーザー回折／散乱法などから求めることができる。測定対象となる粒子にレーザー光を照射すると空間的に回折／散乱光の光強度分布パターンが生じ、この光強度パターンは粒子径と対応関係があることから、粒子径及び粒子径分布が測定できる。

本発明における粒子径及び粒子径分布は、体積基準分布から得られたものとする。具体的には、Mastersizer2000 (Malvern Instruments Ltd.) 測定機を用いて、窒素気流中に粒子を投入し、付属の解析ソフト (Mail 理論を用いた体積基準分布を基本としたソフト) にて、粒子径及び粒子径分布の測定を行なうことができる。

隔壁用のペーストに含まれる樹脂は、前述した無機粉体を含有でき、所定の隔壁形状を形成できればいずれでも良く、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応性樹脂が挙げられるが、要求される隔壁物性を考慮し、分子量が大きく、ガラス転移点 T_g ができるだけ高い方が良い。例示すると、アクリル系、スチレン系、エポキシ系、フェノール系、ウレタン系、ポリエステル系、尿素系などが挙げられ、特に、アクリル系、エポキシ系、ウレタン系、ポリエステル系が好適である。

隔壁用のペーストに添加される溶剤は、前述した無機粉体および樹脂を相溶すればいずれでも良いが、例示すると、フタル酸エステル、トルエン、キシレン、ベンゼンなどの芳香族溶剤、オキシアルコール、ヘキサノール、オクタノールなどのアルコール系溶剤、酢酸エステルなどのエステル系溶剤が挙げられ、通常、無機粉体に対して $0.1 \sim 50$ 重量部が添加される。

このペーストには、その他、必要に応じて、染料、重合禁止剤、可塑剤、増粘剤、分散剤、酸化防止剤、硬化剤、硬化促進剤、沈降防止剤を加えても良い。

これらから成るペースト材料は、所望の組成にて、混練機、攪拌機、3本ロー

ラなどにて分散調合される。作業性を加味すると、粘度を500～300000 cps (500～300000 mPas) とすることが好ましい。

本発明の画像表示装置(第2発明)では、対向する基板間に多孔性スペーサーを配置し、その孔に粉流体を封入する。

ここで、多孔性スペーサーとは、シートに多数の孔を開けたものである。多孔性スペーサーの材質は、弾性を備えている方がよく、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエチレン、シリコーン、天然ゴム、合成ゴムなどが挙げられる。また、孔の作製は、打ち抜きなどの機械的作製、感光性シートからエッチング処理などの化学的作製、レーザーによる光学的作製が例示される。

ここで肝要なのは、表示側の孔の径と非表示側の孔の径を異ならせることであり、その程度は、(表示側の孔の径) / (非表示側の孔の径) を1.1より大きく、好ましくは1.2～3とすることが好ましい。このような範囲に調整することにより、耐久性が向上し、かつ、孔の作製が安定して行うことができる。なお、耐久性が向上する理由は定かではないが、次のように推定される。つまり、孔の断面に傾斜が付与されるために、逆極性の粉流体が凝集したとしても、繰り返す移動の際にそれら粉流体が孔の断面(側面)に衝突し、特に凝集しかかっていた逆極性の粉流体がばらけて、耐久性が向上するものと思われる。

多孔性スペーサーの厚みは、5～500 μm 、好ましくは5～100 μm とするのが適当である。この範囲にすることにより、低電圧化という性能面とスペーサー配置性という装置生産面のメリットが両立できる。

また、多孔性スペーサーの外周部にホットメルト接着剤を付与することが好ましく、これにより、より一層生産面でのメリットが生じる。

更には、多孔性スペーサーの表示側の開口率は40～95%、好ましくは50～85%が適当である。この範囲より小さい場合には、実際の表示面積が少なくなり、また、この範囲より大きい場合には、表示面積は多くなるもののスペーサーそのものの強度が不足し、精度の良い基板間の間隔を保持し難くなる。

次に、粉流体について述べる。

粉流体とは、先に述べたように、気体の力も液体の力も借りずに、自ら流動性を示す、流体と粒子の特性を兼ね備えた両者の中間状態の物質である。

この粉流体は、特にエアロゾル状態とすることができ、本発明の画像表示装置では、気体中に固体状の物質が分散質として比較的安定に浮遊する状態で用いられる。

エアロゾル状態の範囲は、粉流体の最大浮遊時の見かけ体積が未浮遊時の2倍以上であることが好ましく、更に好ましくは2.5倍以上、特に好ましくは3倍以上である。上限は特に限定されないが、12倍以下であることが好ましい。

粉流体の最大浮遊時の見かけ体積が未浮遊時の2倍より小さいと表示上の制御が難しくなり、また、12倍より大きいと粉流体を装置内に封入する際に舞い過ぎてしまうなどの取扱い上の不便が生じる。

なお、最大浮遊時の見かけ体積は次のようにして測定される。すなわち、粉流体が透過して見える密閉容器に粉流体を入れ、容器自体を振動或いは落下させて、最大浮遊状態を作り、その時の見かけ体積を容器外側から測定する。具体的には、直径（内径）6 cm、高さ10 cmのポリプロピレン製の蓋付き容器（商品名アイボーイ：アズワン（株）製）に、未浮遊時の粉流体として1/5の体積相当の粉流体を入れ、振とう機に容器をセットし、6 cmの距離を3往復/secで3時間振とうさせる。振とう停止直後の見かけ体積を最大浮遊時の見かけ体積とする。

また、本発明の画像表示装置は、粉流体の見かけ体積の時間変化が次式を満たすものが好ましい。

$$V_{10}/V_5 > 0.8$$

ここで、 V_5 は最大浮遊時から5分後の見かけ体積（ cm^3 ）、 V_{10} は最大浮遊時から10分後の見かけ体積（ cm^3 ）を示す。なお、本発明の画像表示装置は、粉流体の見かけ体積の時間変化 V_{10}/V_5 が0.85よりも大きいものが好ま

しく、0.9よりも大きいものが更に好ましく、0.95よりも大きいものが特に好ましい。 V_{10}/V_5 が0.8以下の場合、通常のいわゆる粒子を用いた場合と同様となり、本発明のような高速応答、耐久性の効果が確保できなくなる。

また、粉流体を構成する粒子物質の平均粒子径 ($d(0.5)$) は、好ましくは0.1~20 μm 、更に好ましくは0.5~15 μm 、特に好ましくは0.9~8 μm である。0.1 μm より小さいと表示上の制御が難しくなり、20 μm より大きいと、表示はできるものの隠蔽率が下がり装置の薄型化が困難となる。

なお、粉流体を構成する粒子物質の平均粒子径 ($d(0.5)$) は、次の粒子径分布 Span における $d(0.5)$ と同様である。

粉流体を構成する粒子物質は、下記式に示される粒子径分布 Span が5未満であることが好ましく、更に好ましくは3未満である。

$$\text{粒子径分布 Span} = (d(0.9) - d(0.1)) / d(0.5)$$

ここで、 $d(0.5)$ は粉流体を構成する粒子物質の50%がこれより大きく、50%がこれより小さいという粒子径を μm で表した数値、 $d(0.1)$ はこれ以下の粉流体を構成する粒子物質の比率が10%である粒子径を μm で表した数値、 $d(0.9)$ はこれ以下の粉流体を構成する粒子物質が90%である粒子径を μm で表した数値である。

粉流体を構成する粒子物質の粒子径分布 Span を5以下とすることにより、サイズが揃い、均一な粉流体移動が可能となる。

なお、以上の粒子径分布および粒子径は、レーザー回折/散乱法などから求めることができる。測定対象となる粉流体にレーザー光を照射すると空間的に回折/散乱光の光強度分布パターンが生じ、この光強度パターンは粒子径と対応関係があることから、粒子径および粒子径分布が測定できる。

この粒子径および粒子径分布は、体積基準分布から得られる。具体的には、Mastersizer2000 (Malvern Instruments Ltd.) 測定機を用いて、窒素気流中に粉流体を投入し、付属の解析ソフト (Mail 理論を用いた体積基準分布を基本とし

たソフト)にて、測定を行うことができる。

粉流体の作製は、必要な樹脂、帯電制御剤、着色剤、その他添加剤を混練り粉砕しても、モノマーから重合しても、既存の粒子を樹脂、帯電制御剤、着色剤、その他添加剤でコーティングしても良い。

粉流体を構成する樹脂、帯電制御剤、着色剤、その他添加剤を例示する。

樹脂の例としては、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン変性アクリル樹脂、シリコーン樹脂、ナイロン樹脂、エポキシ樹脂、スチレン樹脂、ブチラール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂などが挙げられ、2種以上混合することもでき、特に、基板との付着力を制御する上から、アクリルウレタン樹脂、アクリルウレタンシリコーン樹脂、アクリルウレタンフッ素樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂が好適である。

帯電制御剤の例としては、正電荷付与の場合には、4級アンモニウム塩系化合物、ニグロシン染料、トリフェニルメタン系化合物、イミダゾール誘導体などが挙げられ、負電荷付与の場合には、含金属アゾ染料、サリチル酸金属錯体、ニトロイミダゾール誘導体などが挙げられる。

着色剤の例としては、塩基性、酸性などの染料が挙げられ、ニグロシン、メチレンブルー、キノリンイエロー、ローズベンガルなどが例示される。

無機系添加剤の例としては、酸化チタン、亜鉛華、硫化亜鉛、酸化アンチモン、炭酸カルシウム、鉛白、タルク、シリカ、ケイ酸カルシウム、アルミナホワイト、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、カドミウムオレンジ、チタンイエロー、紺青、群青、コバルトブルー、コバルトグリーン、コバルトバイオレット、酸化鉄、カーボンブラック、マンガンフェライトブラック、コバルトフェライトブラック、銅粉、アルミニウム粉などが挙げられる。

しかしながら、このような材料を工夫無く混練り、コーティングなどを施しても、エアロゾル状態を示す粉流体を作製することはできない。エアロゾル状態を示す粉流体の決まった製法は定かではないが、例示すると次のようになる。

まず、粉流体を構成する物質の表面に、平均粒子径が20～100 nm、好ましくは20～80 nmの無機微粒子を固着させることが好ましい。また、その無機微粒子がシリコンオイルで処理されていることが好ましい。

ここで、無機微粒子としては、二酸化珪素（シリカ）、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化鉄、酸化銅等が挙げられる。この無機微粒子を固着させる方法が重要であり、例えば、ハイブリダイザー（奈良機械製作所（株）製）やメカノフュージョン（ホソカワミクロン（株）製）などを用いて、ある限定された条件下（例えば処理時間）で、エアロゾル状態を示す粉流体を作製することができる。

また別の製法を例示すれば、粉流体を構成する粒子の表面に樹脂をコーティングする方法が挙げられる。この場合には、コーティング方法が重要であり、例えば、樹脂を溶解した溶液を噴霧することによって樹脂コーティングするアグロマスターMINI（ホソカワミクロン（株）製）を用いる方法や、粒子及び樹脂を分散させた水又は有機溶剤を、その分散剤の沸点以上に加熱させたものを減圧下にある細管を通すことで樹脂コーティングするクラックス・システム（ホソカワミクロン（株）製）を用いる方法が挙げられる。

更に別の製法を例示すれば、粉流体を構成する粒子の表面をヘキサメチルジシラザン、フッ素系のカップリング剤、珪素系のカップリング剤等で処理する方法が挙げられる。

ここで繰り返し耐久性を更に向上させるためには、粉流体を構成する樹脂の安定性、特に、吸水率と溶剤不溶率を管理することが効果的である。

基板間に封入する粉流体を構成する樹脂の吸水率は、3重量%以下、特に2重量%以下とすることが好ましい。なお、吸水率の測定は、ASTM-D570に準じて行い、測定条件は23℃で24時間とする。

粉流体の溶剤不溶率に関しては、下記関係式で表される粉流体の溶剤不溶率を50%以上、特に70%以上とすることが好ましい。

$$\text{溶剤不溶率 (\%)} = (B/A) \times 100$$

(但し、Aは粉流体の溶剤浸漬前重量、Bは良溶媒中に粉流体を25℃で24時間浸漬した後の重量を示す)

この溶剤不溶率が50%未満では、長期保存時に粉流体を構成する粒子物質表面にブリードが発生し、粉流体との付着力に影響を及ぼし粉流体の移動の妨げとなり、画像表示耐久性に支障をきたす場合がある。

なお、溶剤不溶率を測定する際の溶剤（良溶媒）としては、フッ素樹脂ではメチルエチルケトン等、ポリアミド樹脂ではメタノール等、アクリルウレタン樹脂では、メチルエチルケトン、トルエン等、メラミン樹脂ではアセトン、イソプロパノール等、シリコン樹脂ではトルエン等が好ましい。

また、粉流体の充填量については、粉流体の占有体積（体積占有率）が、対向する基板間の空隙部分の10～80vol%、好ましくは10～65vol%、更に好ましくは10～55vol%になるように調整することが好ましい。粉流体の体積占有率が、10vol%より小さいと鮮明な画像表示が行えなくなり、80vol%より大きいと粉流体が移動しにくくなる。

更に、本発明においては基板間の粉流体を取り巻く空隙部分の気体の管理が重要であり、表示安定性向上に寄与する。具体的には、空隙部分の気体の湿度について、25℃における相対湿度を60%RH以下、好ましくは50%RH以下、更に好ましくは35%RH以下とすることが重要である。

以上の空隙部分とは、対向する基板1、基板2に挟まれる部分から、粉流体3の占有部分、隔壁4の占有部分、装置シール部分を除いた、いわゆる粉流体が接する気体部分を指すものとする。

空隙部分の気体は、先に述べた湿度領域であれば、その種類は問わないが、乾燥空気、乾燥窒素、乾燥アルゴン、乾燥ヘリウム、乾燥二酸化炭素、乾燥メタンなどが好適である。

この気体は、その湿度が保持されるように装置に封入することが必要であり、

例えば、粉流体の充填、基板の組み立てなどを所定湿度環境下にて行い、更に、外からの湿度侵入を防ぐシール材、シール方法を施すことが肝要である。

粉流体がエアロゾル状態を示すために、表示装置内への封入は通常の方法では困難であり、静電塗装機を用いて、強制的に基板に粉流体を付着させることが、取扱いの上で、好適である。この場合は、片方の基板にのみ、あるいは、両方の基板に付着させて合わせるいずれの方法でも良い。

なお、本発明の画像表示装置は、ノートパソコン、PDA、携帯電話などのモバイル機器の表示部、電子ブック、電子新聞などの電子ペーパー、看板、ポスター、黒板などの掲示板、コピー機、プリンター用紙代替のリライタブルペーパー、電卓、家電製品の表示部、ポイントカードなどのカード表示部などに用いられる。

次に実施例および比較例を示して、本発明を更に具体的に説明する。但し本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

なお、実施例および比較例における粉流体の物性および表示装置の機能について、下記の基準に従い、評価を行った。

(1) 粉流体を構成する粒子物質の平均粒子径および粒子径分布 Span

Mastersizer2000 (Malvern Instruments Ltd.) 測定機に各粉流体を投入し、付属解析ソフト (Mail 理論を用いた体積基準分布を基に粒子径分布、粒子径を算出するソフト) を用いて、下記値を求めた。

$$\text{粒子径分布 : Span} = (d(0.9) - d(0.1)) / d(0.5)$$

(ここで、 $d(0.5)$ は粉流体を構成する粒子物質の 50% がこれより大きく、50% がこれより小さいという粒子径を μm で表した数値、 $d(0.1)$ はこれ以下の粉流体を構成する粒子物質の比率が 10% である粒子径を μm で表した数値、 $d(0.9)$ はこれ以下の粉流体を構成する粒子物質が 90% である粒子径を μm で表した数値である。)

平均粒子径 (μm) : 上記 $d(0.5)$ である。

(2) 粉流体の最大浮遊時の見かけ体積／未浮遊時の見かけ体積の比率 (V_{\max} / V_0)

本文に記載した方法により測定した。

(3) 粉流体の見かけ体積の時間変化 (V_{10} / V_5)

本文に記載した方法により最大浮遊時から5分後の見かけ体積 V_5 (cm^3) および最大浮遊時から10分後の見かけ体積 V_{10} (cm^3) を測定した。

(4) 粉流体の溶剤不溶率

粉流体をメチルエチルケトン溶媒中に25℃で24時間浸漬し、100℃で5時間乾燥した後の重量を測定した。浸漬前後の重量変化により、次の式に従って溶媒不溶率を測定した。

$$\text{溶媒不溶率 (\%)} = (B / A) \times 100$$

(ただし、Aは粉流体の溶剤浸漬前重量を示し、Bはメチルエチルケトン溶媒中に粉流体を25℃で24時間浸漬し、100℃で5時間乾燥した後の重量を示す)

(5) 粉流体あるいは粉体の安息角

パウダテストPT-R (ホソカワミクロン (株) 製) に各粉体を投入し、安息角を測定した。

(6) 表示装置の表示機能の評価

作製した表示装置に、印加する電圧を上げていき、粉流体あるいは粉体が移動して表示が可能となる電圧を最低駆動電圧として測定した。具体例を示すと、図9のように閾値となる電圧を最低駆動電圧とした。

次に、その最低駆動電圧+10Vという電圧を印加し、電位を反転させることにより、黒色～白色 (もしくは黄色) の表示を繰り返した。

表示機能の評価は、コントラスト比について、初期および20000回 (第1発明) または10000回 (第2発明) 繰り返した後、更に5日放置後に、反射画像濃度計を用いて測定した。ここで、コントラスト比とは、コントラスト比=黒

色表示時の反射濃度／白色（もしくは黄色）表示時の反射濃度とした。なお、参考までに、初期対比のコントラスト比を保持率とした。

さらに、本発明の第2発明では、耐久性評価の1つとして、コロニー（凝集）発生の有無を評価した。これは、電圧印加と共に作動する表示以外に、500 μ m以上の電圧印加に応答しないコロニー（凝集）の発生有無を目視（サイズ測定）により評価した。

また、応答速度は、フォトマルを用いて出力値の変化から求めた。

以下、本発明の画像表示装置の第1発明に関する実施例1～12および比較例1～3と、本発明の画像表示装置の第2発明に関する実施例21～27および比較例11、12について説明する。

<実施例1>

（粉流体の作製）

2種類の粉流体（粉流体X、粉流体Y）を準備した。

粉流体Xは、まず、メチルメタクリレートモノマー、 TiO_2 （20 phr）、荷電制御剤ポントロンE89（オリエント化学（株）製、5 phr）、開始剤AIBN（0.5 phr）を用いて懸濁重合した後、分級装置にて粒子径をそろえた。次に、ハイブリダイザー装置（奈良機械製作所（株）製）を用いて、これらの粒子に外添剤A（シリカH2000／4、ワッカー社製）と外添剤B（シリカSS20、日本シリカ社製）を投入し、4800回転で5分間処理して、外添剤を、重合した粒子表面に固定化し、粉流体になるように調整した。

粉流体Yは、まず、スチレンモノマー、アゾ系化合物（5 phr）、荷電制御剤ポントロンN07（オリエント化学（株）製、5 phr）、開始剤AIBN（0.5 phr）を用いて懸濁重合した後、分級装置にて粒子径をそろえた。次に、ハイブリダイザー装置（奈良機械製作所（株）製）を用いて、これら粒子に外添剤C（シリカH2050、ワッカー社製）と外添剤B（シリカSS20、日本シリカ社製）を投入し、4800回転で5分間処理して、外添剤を、重合した粒

子表面に固定化し、粉流体になるように調整した。

粉流体Xおよび粉流体Yの物性、すなわち前述の（１）粉流体の平均粒子径および粒子径分布、（２）粉流体の最大浮遊時の見かけ体積／未浮遊時の見かけ体積の比率、（３）粉流体の見かけ体積の時間変化（ V_{10}/V_5 ）、４）粉流体の溶剤不溶率および（５）粉流体あるいは粉体の安息角を以下の表１に示す。

（実施例に用いた表示装置の作製）

先ず、次に述べる隔壁を形成した電極付き基板を作製した。

約 500 \AA 厚みの酸化インジウム電極を設けたガラス基板上に、高さ $250\text{ }\mu\text{m}$ のリブを作り、ストライプ状の片リブ構造の隔壁を形成した。

リブの形成は次のように行なった。先ずペーストは、無機粉体として SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 および ZnO の混合物を、溶融、冷却、粉碎したガラス粉体を、樹脂として熱硬化性のエポキシ樹脂を準備して、溶剤にて粘度 15000 cps になるように調製したペーストを作製した。

次に、ペーストを準備した基板上に塗布し、 150°C で加熱硬化させ、この塗布～硬化を繰り返す事により、厚み（隔壁の高さに相当） $200\text{ }\mu\text{m}$ になるように調整した。

次に、ドライフォトレジストを貼り付けて、露光～エッチングにより、ライン $50\text{ }\mu\text{m}$ 、スペース $200\text{ }\mu\text{m}$ 、ピッチ $250\text{ }\mu\text{m}$ の隔壁パターンが形成されるようなマスクを作製した。

次に、サンドブラストにより、所定の隔壁形状になるように余分な部分を除去し、所望とするストライプ状隔壁を形成した。

静電塗装機を用いて、先の酸化インジウム電極を設けたガラス基板上に粉流体Xを仮付着させ、もう一方のガラス基板上に粉流体Yを仮付着させ、間隔 $120\text{ }\mu\text{m}$ になるようにスペーサーで調整し、両ガラス基板を合わせ、ガラス基板周辺をエポキシ系接着剤にて接着し、粉流体を封入した表示装置を作製した。粉流体Xと粉流体Yの混合率は同重量ずつとし、それら粉流体のガラス基板間への充填

率は体積占有率で30容量%となるように調整した。ここで、基板間の粉流体を取り巻く空隙部分の気体は、相対湿度35%RHの空気とした。

得られた表示装置の表示機能の評価結果を以下の表1に示す。

<実施例2>

実施例1において、粉流体Xおよび粉流体Yの主材料をウレタン（粉流体Yではカーボン併用）とした以外は、同様にして表示装置を作製した。

得られた粉流体Xおよび粉流体Yの物性と表示装置の表示機能の評価結果を以下の表1に示す。

<実施例3>

実施例1において、粉流体Xおよび粉流体Yの開始剤AIBNの添加量を0.1phrと変更した以外は、同様にして表示装置を作製した。

得られた粉流体Xおよび粉流体Yの物性と表示装置の表示機能の評価結果を以下の表1に示す。開始剤AIBNの添加量を減少したので、溶媒不溶率が低下し、放置安定性がやや悪化した。

<実施例4>

実施例1において、粉流体Xおよび粉流体Yの作製時に懸濁重合後の分級を行わなかった以外は、同様にして表示装置を作製した。

得られた粉流体Xおよび粉流体Yの物性と表示装置の表示機能の評価結果を以下の表1に示す。分級を行わないので粒子径分布Spanが大きくなり、耐久性がやや悪化した。

<実施例5>

実施例1において、基板間の粉流体を取り巻く空隙部分の空気の湿度を80%RHとした以外は、同様にして表示装置を作製した。得られた表示装置の表示機能の評価結果を以下の表1に示す。空隙部分の空気の湿度が高いため、耐久性がやや悪化した。

<実施例6>

実施例 1 において、隔壁を形成しなかった以外は同様にして表示装置を作製した。得られた表示装置の表示機能の評価結果を以下の表 1 に示す。隔壁が無いので耐久性がやや悪化した。

<実施例 7>

粉流体 X を、白色ポリメチルメタクリレートの球状微粒子 MX-500（綜研化学（株）製、平均粒子径 5.1 μm ）に、アグロマスター MINI（ホソカワミクロン（株）製）を用いてアクリルウレタン樹脂 EAU65B（亜細亜工業（株）製）をコーティングして作製した。

アグロマスター MINI を用いたコーティングは、80℃に保温した処理容器内に微粒子 150 g を入れ、攪拌羽根を 600 rpm で回転させながら、処理容器底部から 80℃の圧縮空気を導入し、粒子を激しく流動した。メチルエチルケトン溶剤中に樹脂と架橋剤を溶解し、約 30 分間スプレーにて霧状に噴霧させて行った。

粉流体 Y を、黒色ポリメチルメタクリレートの球状微粒子 CMX-500（綜研化学（株）製、平均粒子径 5.1 μm ）に、アグロマスター MINI（ホソカワミクロン（株）製）を用いてフッ素樹脂カイナー 2751（エルフ・アトケム・ジャパン（株）製）をコーティングして作製した。

上記粉流体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、表示装置を作製した。

得られた粉流体 X および粉流体 Y の物性と表示装置の表示機能の評価結果を以下の表 2 に示す。

<実施例 8>

実施例 7 において、粉流体 X を、ナイロン樹脂トレジン EF300（帝国化学産業（株）製）をコーティングして作製した以外は、実施例 7 と同様にして、表示装置を作製した。

得られた粉流体および粉流体 Y の物性と表示装置の表示機能の評価結果を以下の表 2 に示す。

＜実施例 9＞

粉流体 X を、白色球状スチレン微粒子 SX-500（綜研化学（株）製、平均粒子径 $5.0 \mu\text{m}$ ）に、クラックス・システム（ホソカワミクロン（株）製）を用いてフッ素樹脂カイナー 2751（エルフ・アトケム・ジャパン（株）製）をコーティングして作製した。

クラックス・システムを用いたコーティングは、微粒子 200 g、コーティング樹脂 10 g、架橋剤 1 g を、メチルエチルケトン（沸点 79.6°C ）5 kg に分散させてスラリー状にしたものを、 90°C 、 $2 \times 10^4 \text{ Pa}$ （150 torr）の条件下において、直径 8 mm、長さ 4 m の細管中を通して行った。

粉流体 Y を、黒色ポリメチルメタクリレートの球状微粒子 CSX-500（綜研化学（株）製、平均粒子径 $5.0 \mu\text{m}$ ）に、クラックス・システムを用いてアクリルウレタン樹脂 EAU65B（亜細亜工業（株）製）をコーティングして作製した。

上記粉流体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、表示装置を作製した。

得られた粉流体 X および粉流体 Y の物性と表示装置の表示機能の評価結果を以下の表 2 に示す。

＜実施例 10＞

実施例 9 において、粉流体 Y を、ナイロン樹脂トレジン EF300（帝国化学産業（株）製）をコーティングして作製した以外は、実施例 9 と同様にして、表示装置を作製した。

得られた粉流体 X および粉流体 Y の物性と表示装置の表示機能の評価結果を以下の表 2 に示す。

＜実施例 11＞

粉流体 X を、白色ポリメチルメタクリレートの球状微粒子 MX-500（綜研化学（株）製、平均粒子径 $5.1 \mu\text{m}$ ）100 g を攪拌しながらヘキサメチルジシラザン 2 g を滴下することで表面処理して作製した。

粉流体Yを、スチレン樹脂MW-1（東洋スチレン（株）製）に、負帯電性荷電制御剤ポントロンE84（オリエント化学（株）製）5重量部とカーボンブラック#85（デグッサ・ジャパン（株）製）7重量部を混練した後、粉碎・分級して作製した。

上記粉流体を用いた以外は、実施例1と同様にして、表示装置を作製した。

得られた粉流体Xおよび粉流体Yの物性と表示装置の表示機能の評価結果を以下の表2に示す。

<実施例12>

粉流体Xを、白色球状スチレン微粒子SX-500（綜研化学（株）製、平均粒子径5.0 μ m）を用いて作製した以外は、実施例11と同様にして、表示装置を作製した。

得られた粉流体Xおよび粉流体Yの物性と表示装置の表示機能の評価結果を以下の表2に示す。

<比較例1>

実施例1の粉流体Xおよび粉流体Yの作製において、ハイブリダイザーの処理条件を4800回転で1分間とした以外は、同様にして表示装置を作製した。

得られた粉流体Xおよび粉流体Yの物性と表示装置の表示機能の評価結果を以下の表3に示す。ハイブリダイザーの処理条件を変更した結果、粉流体の状態が悪化したので、駆動電圧が高くなり、耐久性が悪化し、応答速度が遅くなった。

<比較例2>

実施例1の粉流体Xおよび粉流体Yの作製において、ハイブリダイザーの処理条件を4800回転で30分間とした以外は、同様にして表示装置を作製した。

得られた粉流体Xおよび粉流体Yの物性と表示装置の表示機能の評価結果を以下の表3に示す。ハイブリダイザーの処理条件を変更した結果、粉流体の状態が悪化したので、駆動電圧が高くなり、耐久性が悪化し、応答速度が遅くなった。

<比較例3>

実施例 1 の粉流体 X および粉流体 Y の代わりに市販電子写真用トナーを用いた以外は同様にして、表示装置を作製した。市販電子写真用トナーの物性と得られた表示装置の表示機能の評価結果を以下の表 3 に示す。

この結果、粉流体の状態が悪化し、駆動電圧が高くなり、耐久性が悪化し、応答速度が遅くなった。

表1

	実施例1	実施例2	実施例3
粉流体 X	(粉流体の材料)		
	主材料	MMAモノマー	ウレタン
		TiO ₂	TiO ₂
	開始剤(phr)	AIBN(0.5)	AIBN(0.1)
	荷電制御剤	ポントロンE89	ポントロンE89
	外添剤A 材料	シリカ H2000/4	シリカ H2000/4
	径(nm)	20	20
	外添剤B 材料	シリカ SS20	シリカ SS20
	径(nm)	25	25
	外添剤付着条件		
	ハイブリダイザー	ハイブリダイザー	ハイブリダイザー
	処理時間(分)	5	4
	(粉流体の物性)		
	粒子径 (μm)	3.3	5.2
	粒子径分布 Span	1.6	1.9
	V _{max} /V ₀	3.1	2.5
	V ₁₀ /V ₅	0.91	0.88
	安息角(°)	測定不可	測定不可
	溶剤不溶率(%)	92	92
粉流体 Y	(粉流体の材料)		
	主材料	スチレンモノマー	ウレタン
		アゾ系化合物	カーボン
	開始剤(phr)	AIBN(0.5)	AIBN(0.1)
	荷電制御剤	ポントロンN07	ポントロンN07
	外添剤C 材料	シリカH2050	シリカH2050
	径(nm)	20	20
	外添剤B 材料	シリカSS20	シリカSS20
	径(nm)	25	25
	外添剤付着条件		
	ハイブリダイザー	ハイブリダイザー	ハイブリダイザー
	処理時間(分)	5	7
	(粉流体の物性)		
	粒子径 (μm)	3.1	5.1
	粒子径分布 Span	1.7	2.0
	V _{max} /V ₀	3.2	2.6
	V ₁₀ /V ₅	0.92	0.88
	安息角(°)	測定不可	測定不可
	溶剤不溶率(%)	92	92
	空隙気体の相対湿度(%)	35	35
	隔壁の有無	有	有
	(表示機能の評価)		
	最低駆動電圧(V)	20	23
	初期コントラスト比	9.20	7.80
	20000回後		
	コントラスト比	8.37	6.94
	保持率(%)	91	89
	5日放置後		
	コントラスト比	8.19	6.79
	保持率(%)	89	87
	応答速度(m/sec)	0.1	0.2

表1つづき

	実施例4	実施例5	実施例6
粉流体 X	(粉流体の材料)		
	主材料	MMAモノマー	MMAモノマー
		TiO ₂	TiO ₂
	開始剤(phr)	AIBN(0.5)	AIBN(0.5)
	荷電制御剤	ポントロンE89	ポントロンE89
	外添剤A 材料	シリカ H2000/4	シリカ H2000/4
	径(nm)	20	20
	外添剤B 材料	シリカ SS20	シリカ SS20
	径(nm)	25	25
	外添剤付着条件		
	ハイブリダイザー	ハイブリダイザー	ハイブリダイザー
	処理時間(分)	5	5
	(粉流体の物性)		
	粒子径 (μm)	4.2	3.3
	粒子径分布 Span	5.1	1.6
	V _{max} /V ₀	2.1	3.1
	V ₁₀ /V ₅	0.81	0.91
	安息角(°)	測定不可	測定不可
	溶剤不溶率(%)	91	92
粉流体 Y	(粉流体の材料)		
	主材料	スチレンモノマー	スチレンモノマー
		アゾ系化合物	アゾ系化合物
	開始剤(phr)	AIBN(0.5)	AIBN(0.5)
	荷電制御剤	ポントロンN07	ポントロンN07
	外添剤C 材料	シリカH2050	シリカH2050
	径(nm)	20	20
	外添剤B 材料	シリカSS20	シリカSS20
	径(nm)	25	25
	外添剤付着条件		
	ハイブリダイザー	ハイブリダイザー	ハイブリダイザー
	処理時間(分)	5	5
	(粉粒体の物性)		
	粒子径 (μm)	4.3	3.1
	粒子径分布 Span	5.2	1.7
	V _{max} /V ₀	2.0	3.2
	V ₁₀ /V ₅	0.80	0.92
	安息角(°)	測定不可	測定不可
	溶剤不溶率(%)	91	92
	空疎気体の相対湿度(%)	35	80
	隔壁の有無	有	有
	(表示機能の評価)		
	最低駆動電圧(V)	42	21
	初期コントラスト比	9.00	9.20
	20000回後		
	コントラスト比	7.38	7.73
	保持率(%)	82	84
	5日放置後		
	コントラスト比	7.20	7.36
	保持率(%)	70	80
	応答速度(m/sec)	1.1	0.2

表2

粉流体 X		実施例7	実施例8	実施例9
	主材料	MX-500	MX-500	SX-500
	コーティング樹脂材料	EAU65B	EF300	カイナ-2751
	処理剤	—	—	—
	コーティング処理条件	アグロマスター MINI	アグロマスター MINI	—
		—	—	クラックス・システム
	(粉流体の物性)			
	粒子径 (μm)	5.1	5.1	5.0
	粒子径分布 Span	0.7	0.7	0.6
	V_{\max}/V_0	3.1	3.0	2.9
	V_{10}/V_5	0.92	0.92	0.90
	安息角($^{\circ}$)	測定不可	測定不可	測定不可
	溶剤不溶率(%)	95	95	92
粉流体 Y	主材料	CMX-500	CMX-500	CSX-500
	コーティング樹脂材料	カイナ-2751	カイナ-2751	EAU65B
	処理剤	—	—	—
	荷電制御剤	—	—	—
	コーティング処理条件	アグロマスター MINI	アグロマスター MINI	—
		—	—	クラックス・システム
	(粉流体の物性)			
	粒子径 (μm)	5.1	5.1	5.0
	粒子径分布 Span	0.7	0.7	0.6
	V_{\max}/V_0	3.2	3.1	3.0
	V_{10}/V_5	0.94	0.94	0.91
	安息角($^{\circ}$)	測定不可	測定不可	測定不可
	溶剤不溶率(%)	95	95	92
	空隙気体の相対湿度(%)	35	35	35
	隔壁の有無	有	有	有
	(表示機能の評価)			
	最低駆動電圧(V)	30	32	30
	初期コントラスト比	7.3	7.4	7.3
	20000回後			
	コントラスト比	6.5	6.6	6.6
	保持率(%)	89	89	90
	5日放置後			
	コントラスト比	6.4	6.4	6.6
	保持率(%)	87	86	88
	応答速度(m/sec)	0.2	0.2	0.2

表2続き

粉流体 X		実施例10	実施例11	実施例12
	主材料	SX-500	MX-500	SX-500
	コーティング樹脂材料	カイナー2751	—	—
	処理剤	—	ヘキサメチルジシラザン	ヘキサメチルジシラザン
	コーティング処理条件	—	—	—
		クラックス・システム	—	—
	(粉流体の物性)			
	粒子径 (μm)	5.0	5.1	5.0
	粒子径分布 Span	0.6	0.7	0.6
	V_{max}/V_0	3.0	3.2	3.1
	V_{10}/V_5	0.91	0.92	0.92
	安息角($^{\circ}$)	測定不可	測定不可	測定不可
	溶剤不溶率(%)	92	95	92
粉流体 Y	主材料	CSX-500	MW-1	MW-1
	コーティング樹脂材料	EF300	—	—
	処理剤	—	ヘキサメチルジシラザン	ヘキサメチルジシラザン
	荷電制御剤	—	ポントロンE84	ポントロンE84
	コーティング処理条件	—	—	—
		クラックス・システム	—	—
	(粉流体の物性)			
	粒子径 (μm)	5.0	6.6	6.6
	粒子径分布 Span	0.6	0.7	0.6
	V_{max}/V_0	3.1	3.2	3.2
	V_{10}/V_5	0.93	0.92	0.92
	安息角($^{\circ}$)	測定不可	測定不可	測定不可
	溶剤不溶率(%)	92	95	95
	空隙気体の相対湿度(%)	35	35	35
	隔壁の有無	有	有	有
	(表示機能の評価)			
	最低駆動電圧(V)	32	20	21
	初期コントラスト比	7.4	8.2	8.2
	20000回後			
	コントラスト比	6.7	7.4	7.4
	保持率(%)	90	90	90
	5日放置後			
	コントラスト比	6.7	7.2	7.2
	保持率(%)	87	88	88
	応答速度 (m/sec)	0.2	0.1	0.1

表3

	比較例1	比較例2	比較例3
粉流体 X	(粉流体の材料)		
	主材料	MMAモノマー	MMAモノマー
		TiO ₂	TiO ₂
	開始剤(phr)	AIBN(0.5)	AIBN(0.5)
	荷電制御剤	ボントロンE89	ボントロンE89
	外添剤A 材料	シリカ H2000/4	シリカ H2000/4
	径(nm)	20	20
	外添剤B 材料	シリカ SS20	シリカ SS20
	径(nm)	25	25
	外添剤付着条件		
	ハイブリダイザー	ハイブリダイザー	ハイブリダイザー
	処理時間(分)	1	30
	(粉流体の物性)		
	粒子径 (μm)	4.7	4.9
	粒子径分布 Span	2.2	1.8
	Vmax/V0	1.2	1.2
	V10/V5	0.69	0.58
	安息角(°)	測定不可	測定不可
	溶剤不溶率(%)	91	92
粉流体 Y	(粉流体の材料)		
	主材料	スチレンモノマー	スチレンモノマー
		アゾ系化合物	アゾ系化合物
	開始剤(phr)	AIBN(0.5)	AIBN(0.5)
	荷電制御剤	ボントロンN07	ボントロンN07
	外添剤C 材料	シリカH2050	シリカH2050
	径(nm)	20	20
	外添剤B 材料	シリカSS20	シリカSS20
	径(nm)	25	25
	外添剤付着条件		
	ハイブリダイザー	ハイブリダイザー	ハイブリダイザー
	処理時間(分)	1	30
	(粉流体の物性)		
	粒子径 (μm)	4.8	5.0
	粒子径分布 Span	2.2	1.8
	Vmax/V0	1.2	1.2
	V10/V5	0.69	0.59
	安息角(°)	測定不可	測定不可
	溶剤不溶率(%)	92	90
	空隙気体の相対湿度(%)	35	35
	隔壁の有無	無	有
	(表示機能の評価)		
	最低駆動電圧(V)	95	88
	初期コントラスト比	8.80	9.00
	20000回後		
	コントラスト比	4.93	4.59
	保持率(%)	56	51
	5日放置後		
	コントラスト比	4.40	4.32
	保持率(%)	50	48
	応答速度(m/sec)	11.0	8.1

＜実施例 21＞

（粉流体の作製）

2種類の粉流体（粉流体X、粉流体Y）を準備した。

粉流体Xは、まず、メチルメタクリレートモノマー、 TiO_2 （20 phr）、荷電制御剤ボントロンE89（オリエント化学（株）製、5 phr）、開始剤AIBN（0.4 phr）を用いて懸濁重合した後、分級装置にて粒子径をそろえた。次に、ハイブリダイザー装置（奈良機械製作所（株）製）を用いて、これらの粒子に外添剤A（シリカH2000/4、ワッカー社製）と外添剤B（シリカSS20、日本シリカ社製）を投入し、4800回転で6分間処理して、外添剤を、重合した粒子表面に固定化し、粉流体になるように調整した。

粉流体Yは、まず、スチレンモノマー、アゾ系化合物（5 phr）、荷電制御剤ボントロンN07（オリエント化学（株）製、5 phr）、開始剤AIBN（0.4 phr）を用いて懸濁重合した後、分級装置にて粒子径をそろえた。次に、ハイブリダイザー装置（奈良機械製作所（株）製）を用いて、これら粒子に外添剤C（シリカH2050、ワッカー社製）と外添剤B（シリカSS20、日本シリカ社製）を投入し、4800回転で6分間処理して、外添剤を、重合した粒子表面に固定化し、粉流体になるように調整した。

粉流体Xおよび粉流体Yの物性、すなわち前述の（1）粉流体を構成する粒子物質の平均粒子径および粒子径分布、（2）粉流体の最大浮遊時の見かけ体積／未浮遊時の見かけ体積の比率、（3）粉流体の見かけ体積の時間変化（ V_{10}/V_5 ）および（4）粉流体の溶剤不溶率を以下の表4に示す。

（表示装置の作製）

まず、多孔性スパーサーを準備した。厚さ200 μm のポリウレタンシートを準備し、表示側の孔の径が6 mm、非表示側の孔の径が5 mmになるように、また、開口率が80%になるように機械的なパンチングにより孔を開け、多孔性シートを作製した。なお、多孔性シートの周辺部にはホットメルト接着剤を付与し

た。

約500 Å厚みの酸化インジウム電極を設けたガラス基板上に、先の多孔性スペーサーを置き、ホットメルト接着剤が溶融するように加熱した圧着機により多孔性スペーサーを圧接し、多孔性スペーサーをガラス基板に接合した。

次に、静電塗装機を用いて、先の多孔性スペーサー／ガラス基板上に、粉流体Xを仮付着させ、続いて粉流体Yを仮付着させ、更に多孔性スペーサーの孔以外の付着した粉流体を掻き落とし、もう一方の酸化インジウム電極を設けたガラス基板をのせ、両ガラス基板を合わせ、ガラス基板周辺をエポキシ系接着剤にて接着し、粉流体を封入した表示装置を作製した。

粉流体Xと粉流体Yの混合率は同重量ずつとし、それら粉流体のガラス基板間への充填率は25容量%となるように調整した。ここで、空隙を埋める気体は、相対湿度35%RHの空気とした。

得られた表示装置の表示機能の評価結果を以下の表4に示す。

<実施例22>

実施例21において、粉流体X及び粉流体Yの開始剤AIBNの添加量を0.1phrと変更した以外は同様にして表示装置を作製した。

得られた粉流体Xおよび粉流体Yの物性と表示装置の表示機能の評価結果を以下の表4に示す。開始剤AIBNの添加量を減少したので、溶媒不溶率が低下し、放置安定性がやや悪化した。

<実施例23>

実施例21において、粉流体X及び粉流体Yの作製時に懸濁重合後の分級を行わなかった以外は同様にして表示装置を作製した。

得られた粉流体X及び粉流体Yの物性と表示装置の表示機能の評価結果を以下の表4に示す。分級を行わないので粒子径分布Spanが大きくなり、耐久性がやや悪化した。

<実施例24>

実施例 2 1 において、基板間の粉流体を取り巻く空隙部分の空気の湿度を 8 0 % R H とした以外は同様にして表示装置を作製した。得られた表示装置の表示機能の評価結果を以下の表 4 に示す。空隙部分の空気の湿度が高いので、耐久性がやや悪化した。

<実施例 2 5>

実施例 2 1 において、ハイブリダイザーの処理条件を 4 0 0 0 回転、2 分間へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。得られた粉流体 X 及び粉流体 Y の物性と表示装置の表示機能の評価結果を以下の表 4 に示す。ハイブリダイザーの処理条件を変更したので、粉流体の状態が悪化し、駆動電圧、耐久性および応答速度が悪化した。

<実施例 2 6>

実施例 2 1 において、ハイブリダイザーの処理条件を 4 0 0 0 回転、2 5 分間へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。得られた粉流体 X 及び粉流体 Y の物性と表示装置の表示機能の評価結果を以下の表 5 に示す。ハイブリダイザーの処理条件を変更したので、粉流体の状態が悪化し、駆動電圧、耐久性および応答速度が悪化した。

<実施例 2 7>

実施例 2 1 において、多孔性スペーサーの孔径に関して、表示側の孔の径と非表示側の孔の径を同一の 6 mm にした以外は同様にして、表示装置を作製した。粉流体 X 及び粉流体 Y の物性と表示装置の表示機能の評価結果を以下の表 5 に示す。表示側の孔の径と非表示側の孔の径を同一にしたので応答速度がやや悪化した。

<比較例 1 1>

実施例 2 1 において、多孔性スペーサーを用いなかった以外は同様にして、表示装置を作製した。粉流体 X 及び粉流体 Y の物性と表示装置の表示機能の評価結果を以下の表 5 に示す。この結果、粉流体のコロニー（凝集）が発生するように

なり、耐久性が悪化した。

＜比較例 1 2＞

実施例 2 1 において、多孔性スペーサーを用いず、更に粉流体を用いず市販電子写真用トナーを用いた以外は同様にして、表示装置を作製した。粉流体 X 及び粉流体 Y の物性と表示装置の表示機能の評価結果を以下の表 5 に示す。この結果、粉流体の状態が悪化し、駆動電圧が高くなり、耐久性が悪化し、応答速度が遅くなった。

表4

	実施例21	実施例22	実施例23
粉流体 X	(粉流体の材料)		
	主材料	MMAモノマー	MMAモノマー
		TiO ₂	TiO ₂
	開始剤(phr)	AIBN(0.4)	AIBN(0.1)
	荷電制御剤	ポントロン89	ポントロン89
	外添剤A 材料	シリカ H2000	シリカ H2000
	径(nm)	20	20
	外添剤B 材料	シリカ SS20	シリカ SS20
	径(nm)	25	25
	外添剤付着条件 ハイブリダイザー 時間(分)	6	6
	(粉流体の物性)		
	粒子径 (μm)	3.2	4.2
	粒子径分布 Span	1.5	1.7
	V _{max} /V ₀	3.2	2.7
	V ₁₀ /V ₅	0.90	0.88
	溶剤不溶率(%)	92	48
粉流体 Y	(粉流体の材料)		
	主材料	スチレンモノマー	スチレンモノマー
		アゾ系化合物	アゾ系化合物
	開始剤(phr)	AIBN(0.4)	AIBN(0.1)
	荷電制御剤	ポントロンN07	ポントロンN07
	外添剤C 材料	シリカH2050	シリカH2050
	径(nm)	20	20
	外添剤B 材料	シリカSS20	シリカSS20
	径(nm)	25	25
	外添剤付着条件 ハイブリダイザー 処理時間(分)	6	6
	(粉流体の物性)		
	粒子径 (μm)	3.3	4.1
	粒子径分布 Span	1.6	1.8
	V _{max} /V ₀	3.0	2.6
	V ₁₀ /V ₅	0.91	0.88
	溶剤不溶率(%)	92	49
	空隙気体の相対 湿度(%)	35	35
	スパーサー開口率(%)	80	80
	孔径比(表示側/非 表示側)	1.2	1.2
	(表示機能の評価)		
	最低駆動電圧(V)	21	25
	初期コントラスト比	8.9	8.9
	10000回後		
	コントラスト比	8.18	7.83
	保持率(%)	92	89
	10000回後 コロニー発生	なし	なし
	5日放置後		
	コントラスト比	7.92	6.50
	保持率(%)	89	73
	応答速度(m/sec)	0.1	0.3

表4続き

	実施例24	実施例25
粉流体 X	(粉流体の材料)	
	主材料	MMAモノマー
		TiO ₂
	開始剤(phr)	AIBN(O. 4)
	荷電制御剤	ポントロン89
	外添剤A 材料	シリカ H2000
	径(nm)	20
	外添剤B 材料	シリカ SS20
	径(nm)	25
	外添剤付着条件 ハイブリダイザー 時間(分)	6
		2
	(粉流体の物性)	
	粒子径 (μm)	3.2
	粒子径分布 Span	1.5
粉流体 Y	V _{max} /V ₀	3.2
	V ₁₀ /V ₅	0.90
	溶剤不溶率(%)	92
	(粉流体の材料)	
	主材料	スチレンモノマー
		アゾ系化合物
	開始剤(phr)	AIBN(O. 4)
	荷電制御剤	ポントロンN07
	外添剤C 材料	シリカH2050
	径(nm)	20
	外添剤B 材料	シリカSS20
	径(nm)	25
	外添剤付着条件 ハイブリダイザー 処理時間(分)	6
		2
	(粉流体の物性)	
	粒子径 (μm)	3.3
	粒子径分布 Span	1.6
	V _{max} /V ₀	3.1
	V ₁₀ /V ₅	0.91
	溶剤不溶率(%)	92
	空隙気体の相対 湿度(%)	80
	スパーサー開口率(%)	80
	孔径比(表示側/非 表示側)	1.2
	(表示機能の評価)	
	最低駆動電圧(V)	37
	初期コントラスト比	8.5
	10000回後	
	コントラスト比	6.89
	保持率(%)	81
	10000回後	
	コロニー発生	なし
	5日放置後	
	コントラスト比	5.95
	保持率(%)	70
	応答速度(m/sec)	2.1

表5

	実施例26	実施例27
粉流体 X	(粉流体の材料)	
	主材料	MMAモノマー
		TiO ₂
	開始剤(phr)	AIBN(0.4)
	荷電制御剤	ポントロン89
	外添剤A 材料	シリカ H2000
	径(nm)	20
	外添剤B 材料	シリカ SS20
	径(nm)	25
	外添剤付着条件 ハイブリダイザー 時間(分)	25
		6
	(粉流体の物性)	
	粒子径 (μm)	4.8
	粒子径分布 Span	1.7
粉流体 Y	V _{max} /V ₀	1.7
	V ₁₀ /V ₅	0.7
	溶剤不溶率(%)	92
	(粉流体の材料)	
	主材料	スチレンモノマー
		アゾ系化合物
	開始剤(phr)	AIBN(0.4)
	荷電制御剤	ポントロン07
	外添剤C 材料	シリカH2050
	径(nm)	20
	外添剤B 材料	シリカSS20
	径(nm)	25
	外添剤付着条件 ハイブリダイザー 処理時間(分)	25
		6
	(粉流体の物性)	
	粒子径 (μm)	4.9
	粒子径分布 Span	1.8
	V _{max} /V ₀	1.9
	V ₁₀ /V ₅	0.70
	溶剤不溶率(%)	92
	空隙気体の相対湿度(%)	35
	スパーサー開口率(%)	80
	孔径比(表示側/非表示側)	1.2
	(表示機能の評価)	
	最低駆動電圧(V)	80
	初期コントラスト比	8.7
	10000回後	
	コントラスト比	6.7
	保持率(%)	77
	10000回後 コロニー発生	やや有り
	5日放置後	
	コントラスト比	4.18
	保持率(%)	48
	応答速度(m/sec)	8.1
		0.2

表5続き

	比較例11	比較例12
粉流体 X	(粉流体の材料)	
	主材料	MMAモノマー
		TiO ₂
	開始剤(phr)	AIBN(0.4)
	荷電制御剤	ポントロン89
	外添剤A 材料	シリカ H2000
	径(nm)	20
	外添剤B 材料	シリカ SS20
	径(nm)	25
	外添剤付着条件 ハイブリダイザー 時間(分)	6
	(粉流体の物性)	
	粒子径 (μm)	3.2
	粒子径分布 Span	1.5
	V _{max} /V ₀	1.3
	V ₁₀ /V ₅	0.90
	溶剤不溶率(%)	92
粉流体 Y	(粉流体の材料)	
	主材料	スチレンモノマー
		アゾ系化合物
	開始剤(phr)	AIBN(0.4)
	荷電制御剤	ポントロン07
	外添剤C 材料	シリカH2050
	径(nm)	20
	外添剤B 材料	シリカSS20
	径(nm)	25
	外添剤付着条件 ハイブリダイザー 処理時間(分)	6
	(粉流体の物性)	
	粒子径 (μm)	3.3
	粒子径分布 Span	1.6
	V _{max} /V ₀	3.1
	V ₁₀ /V ₅	0.91
	溶剤不溶率(%)	92
	空隙気体の相対湿度(%)	35
	スパーサー開口率(%)	
	孔径比(表示側/非表示側)	
	(表示機能の評価)	
	最低駆動電圧(V)	25
	初期コントラスト比	8.8
	10000回後	
	コントラスト比	6.16
	保持率(%)	70
	10000回後 コロニー発生	有り
	5日放置後	
	コントラスト比	4.05
	保持率(%)	46
	応答速度(m/sec)	0.2
		8.9

産業上の利用可能性

本発明の画像表示装置の第1発明及び画像表示方法では、基板間に気体中に固体状物質が分散質として安定に浮遊するエアロゾル状態で高流動性を示す粉流体を封入し、クーロン力などにより粉流体を移動させることにより、高応答速度を示し、安価な、かつ、安定性向上と駆動電圧低減の両立を達成した画像表示装置を得ることができる。

また、本発明の画像表示装置の第2発明では、対向する基板とクーロン力などにより移動する物質から構成される表示装置において、そのクーロン力などにより移動する物質として粉流体を用い、その粉流体が封入される基板間に多孔性スペーサーを配置することにより、安価な、かつ、耐久性向上と駆動電圧低減の両立を達成した画像表示装置を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 少なくとも一方が透明な対向する基板間に、気体中に固体状物質が分散質として安定に浮遊するエアロゾル状態で高流動性を示す粉流体を封入し、粉流体を移動させることを特徴とする画像表示装置。
2. 粉流体が粉体の流動性を示す指数である安息角を持たない請求項1に記載の画像表示装置。
3. 粉流体の最大浮遊時の見かけ体積が未浮遊時の2倍以上である請求項1または2に記載の画像表示装置。
4. 粉流体の見かけ体積の時間変化が次式を満たすものである請求項1～3のいずれか1項に記載の画像表示装置。

$$V_{10}/V_5 > 0.8$$

なお、 V_5 は最大浮遊時から5分後の粉流体の見かけ体積 (cm^3)、 V_{10} は最大浮遊時から10分後の粉流体の見かけ体積 (cm^3)を示す。

5. 粉流体を構成する粒子物質の平均粒子径 $d(0.5)$ が $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ である請求項1～4のいずれか1項に記載の画像表示装置。
6. 下記式で表される粉流体を構成する粒子物質の粒子径分布 Span が5以下である請求項1～5のいずれか1項に記載の画像表示装置。

$$\text{Span} = (d(0.9) - d(0.1)) / d(0.5)$$

(但し、 $d(0.5)$ は粉流体を構成する粒子物質の50%がこれより大きく、50%がこれより小さいという粒子径を μm で表した数値、 $d(0.1)$ はこれ以下の粉流体を構成する粒子物質の比率が10%である粒子径を μm で表した数値、 $d(0.9)$ はこれ以下の粉流体を構成する粒子物質が90%である粒子径を μm で表した数値を示す。)

7. 下記式で表される粉流体の溶剤不溶率が50%以上である請求項1～6のいずれか1項に記載の画像表示装置。

$$\text{溶剤不溶率 (\%)} = (B/A) \times 100$$

(但し、Aは粉流体の溶剤浸漬前重量、Bは良溶媒中に粉流体を25℃で24時間浸漬した後の樹脂成分の重量を示す。)

8. 粉流体が、平均粒子径20～100nmの無機微粒子が表面に固着した物質である請求項1～7のいずれか1項に記載の画像表示装置。

9. 粉流体が、2種以上の無機微粒子が表面に固着した物質である請求項8に記載の画像表示装置。

10. 無機微粒子がシリコンオイルで処理されたものである請求項8または9に記載の画像表示装置。

11. 基板間に粉流体を静電塗装装置により封入したものである請求項1～10のいずれか1項に記載の画像表示装置。

12. 対向する基板間の空隙が、25℃における相対湿度が60%RH以下の気体で満たされている請求項1～11のいずれか1項に記載の画像表示装置。

13. 複数の表示セルにより構成されたものである請求項1～12のいずれか1項に記載の画像表示装置。

14. 隔壁が、スクリーン印刷法、サンドブラスト法、感光体ペースト法およびアディティブ法のいずれかの方法で形成されたものである請求項1～13のいずれか1項に記載の画像表示装置。

15. 隔壁が片リブ構造である請求項1～14のいずれか1項に記載の画像表示装置。

16. 少なくとも一方が透明な対向する基板間に、気体中に固体状または液体状の微小物質が分散質として安定に浮遊するエアロゾル状態で高流動性を示す粉流体を封入し、粉流体を移動させることを特徴とする画像表示方法。

17. 少なくとも一方が透明な対向する基板間に多孔性スペーサーを配置し、気体中に固体状物質が分散質として安定に浮遊するエアロゾル状態で高流動性を示す粉流体を封入し、粉流体を移動させることを特徴とする画像表示装置。

18. 粉流体が粉体の流動性を示す指数である安息角を持たない請求項17に記載の画像表示装置。

19. 多孔性スペーサーの外周部にホットメルト接着剤を付与したものである請求項17または18に記載の画像表示装置。

20. 透明基板を有する表示側の多孔性スペーサーの開口率が50～95%である請求項17～19のいずれか1項に記載の画像表示装置。

21. 多孔性スペーサーの孔径が表示側と非表示側とで異なり、
(表示側の孔の径) / (非表示側の孔の径) > 1.1

である請求項17～20のいずれか1項に記載の画像表示装置。

22. 粉流体の最大浮遊時の見かけ体積が未浮遊時の2倍以上である請求項17～21のいずれか1項に記載の画像表示装置。

23. 粉流体の見かけ体積の時間変化が次式を満たすものである請求項17～22のいずれか1項に記載の画像表示装置。

$$V_{10}/V_5 > 0.8$$

なお、 V_5 は最大浮遊時から5分後の粉流体の見かけ体積 (cm^3)、 V_{10} は最大浮遊時から10分後の粉流体の見かけ体積 (cm^3) を示す。

24. 粉流体を構成する粒子物質の平均粒子径 $d(0.5)$ が $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ である請求項17～23のいずれか1項に記載の画像表示装置。

25. 下記式で表される粉流体を構成する粒子物質の粒子径分布 Span が5以下である請求項17～24のいずれか1項に記載の画像表示装置。

$$\text{Span} = (d(0.9) - d(0.1)) / d(0.5)$$

(但し、 $d(0.5)$ は粉流体を構成する粒子物質の50%がこれより大きく、50%がこれより小さいという粒子径を μm で表した数値、 $d(0.1)$ はこれ以下の粉流体を構成する粒子物質の比率が10%である粒子径を μm で表した数値、 $d(0.9)$ はこれ以下の粉流体を構成する粒子物質が90%である粒子径を μm で表した数値を示す。)

26. 下記式で表される粉流体の溶剤不溶率が50%以上である請求項17～25のいずれか1項に記載の画像表示装置。

$$\text{溶剤不溶率 (\%)} = (B/A) \times 100$$

(但し、Aは粉流体の溶剤浸漬前重量、Bは良溶媒中に粉流体を25℃で24時間浸漬した後の樹脂成分の重量を示す。)

27. 粉流体が、平均粒子径20～100nmの無機微粒子が表面に固着した物質である請求項17～26のいずれか1項に記載の画像表示装置。

28. 粉流体が、2種以上の無機微粒子が表面に固着した物質である請求項27に記載の画像表示装置。

29. 無機微粒子がシリコンオイルで処理されたものである請求項27または28に記載の画像表示装置。

30. 基板間に粉流体を静電塗装装置により封入したものである請求項17～29のいずれか1項に記載の画像表示装置。

31. 対向する基板間の空隙が、25℃における相対湿度が60%RH以下の気体で満たされている請求項17～30のいずれか1項に記載の画像表示装置。

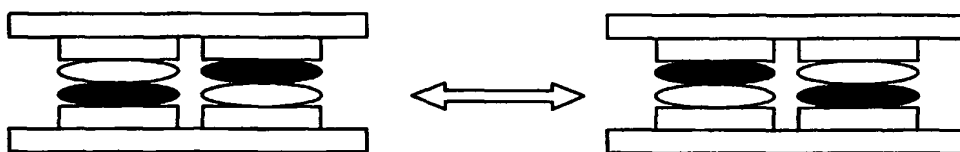
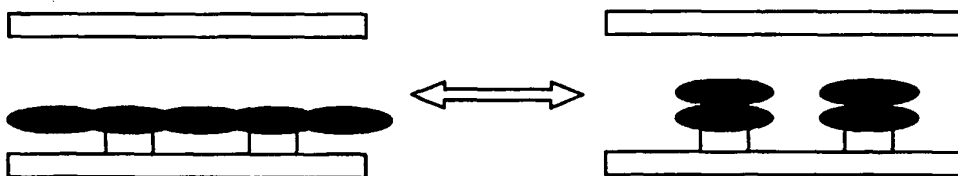
FIG. 1*FIG. 2*

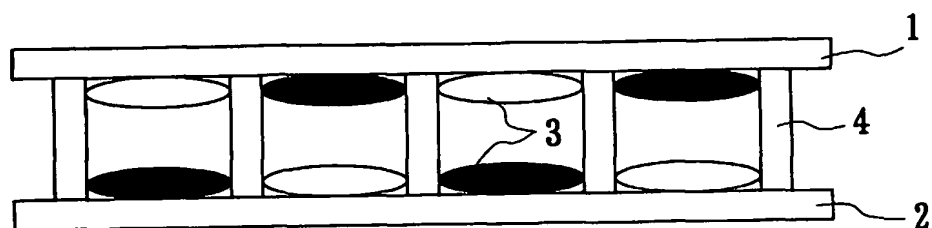
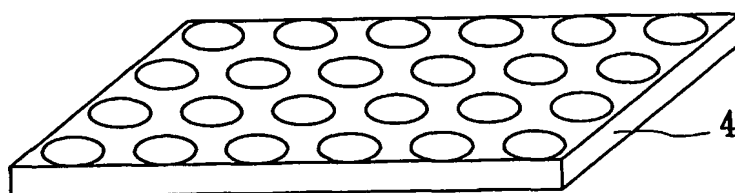
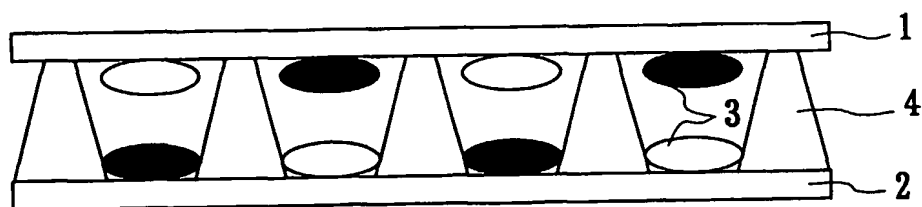
FIG. 3a*FIG. 3b**FIG. 3c*

FIG. 4

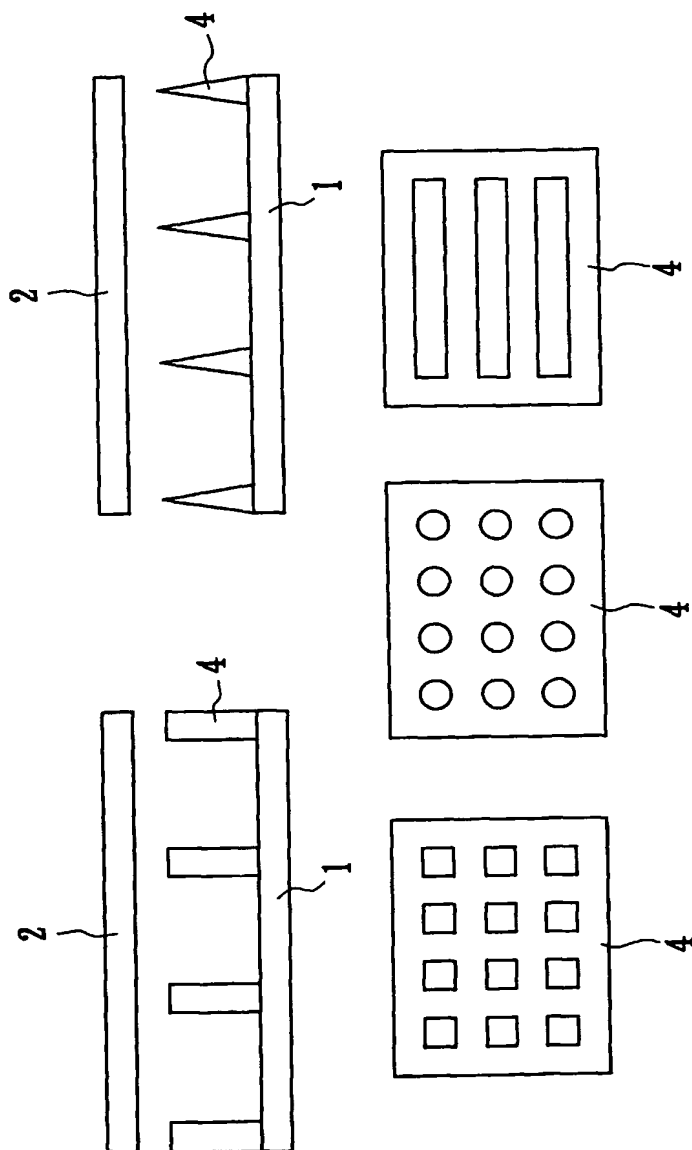


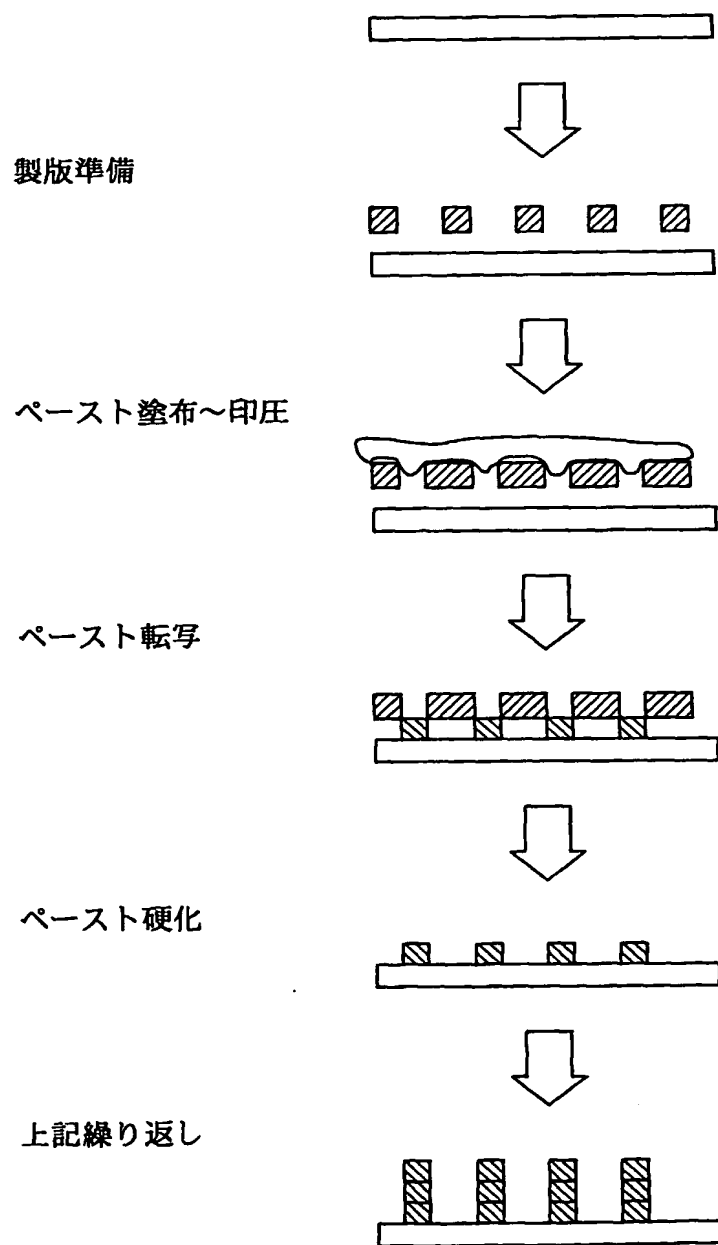
FIG. 5

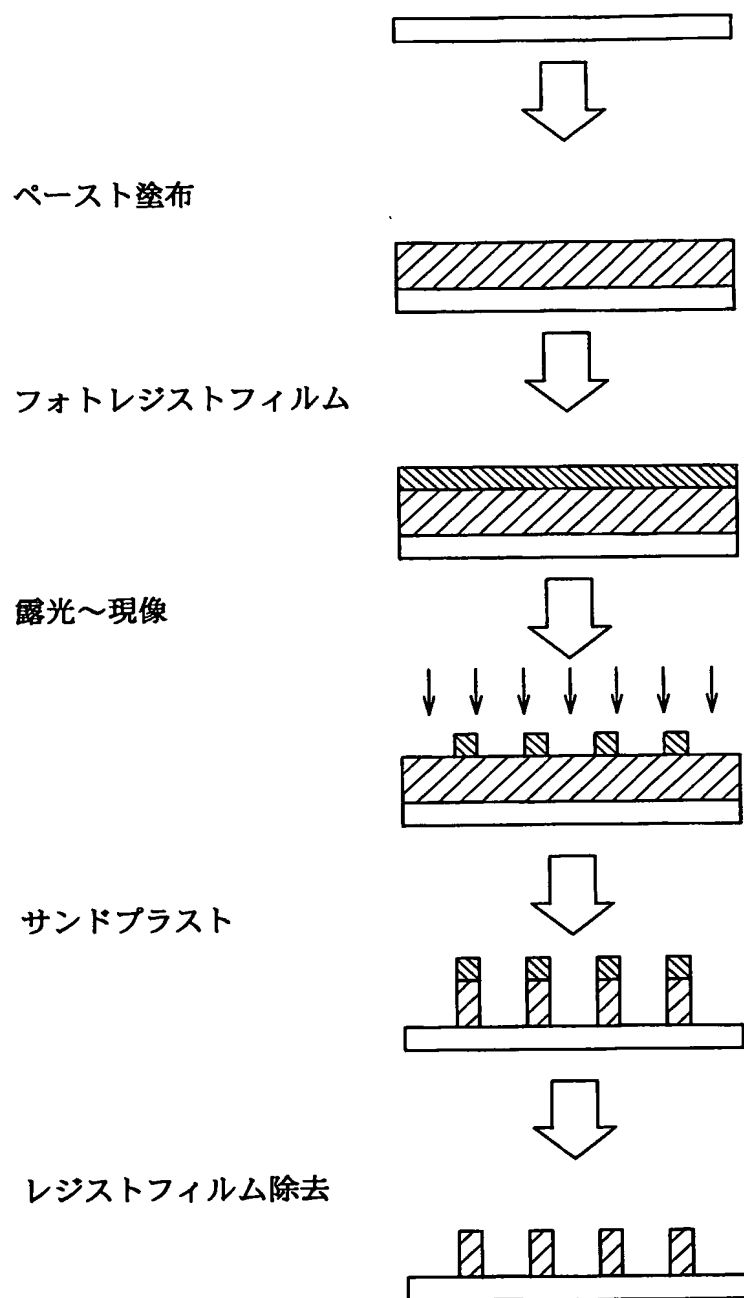
FIG. 6

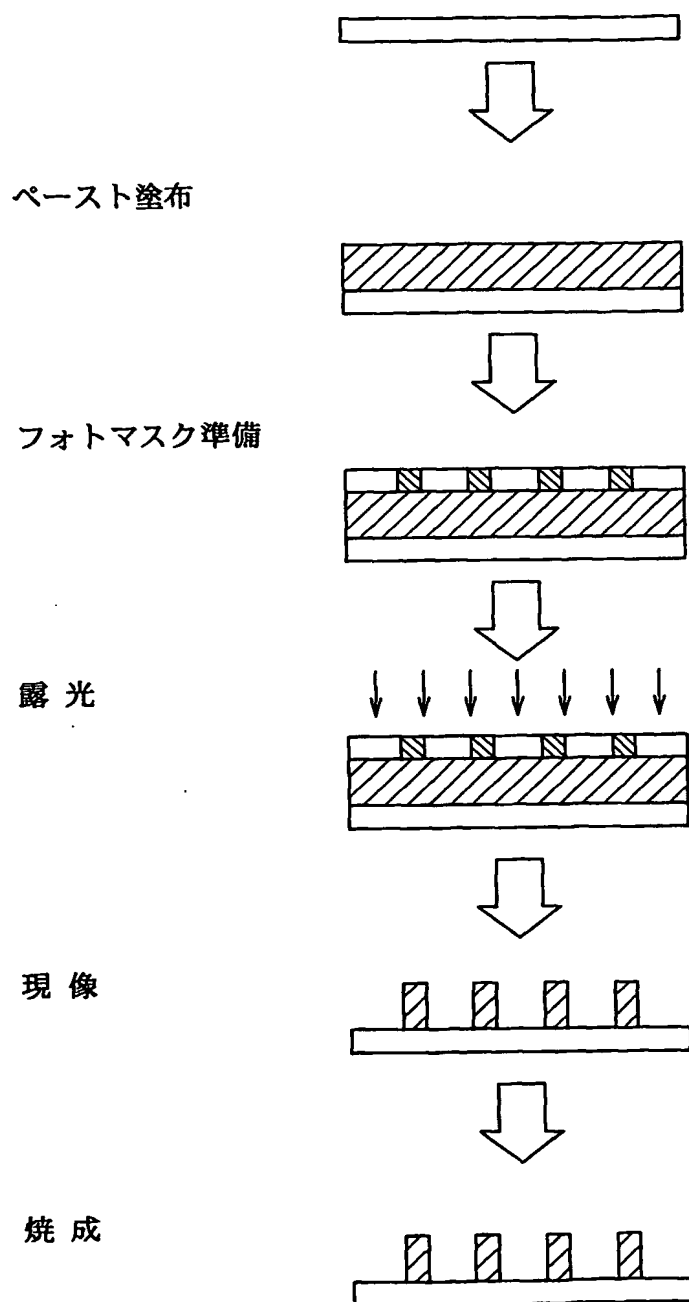
FIG. 7

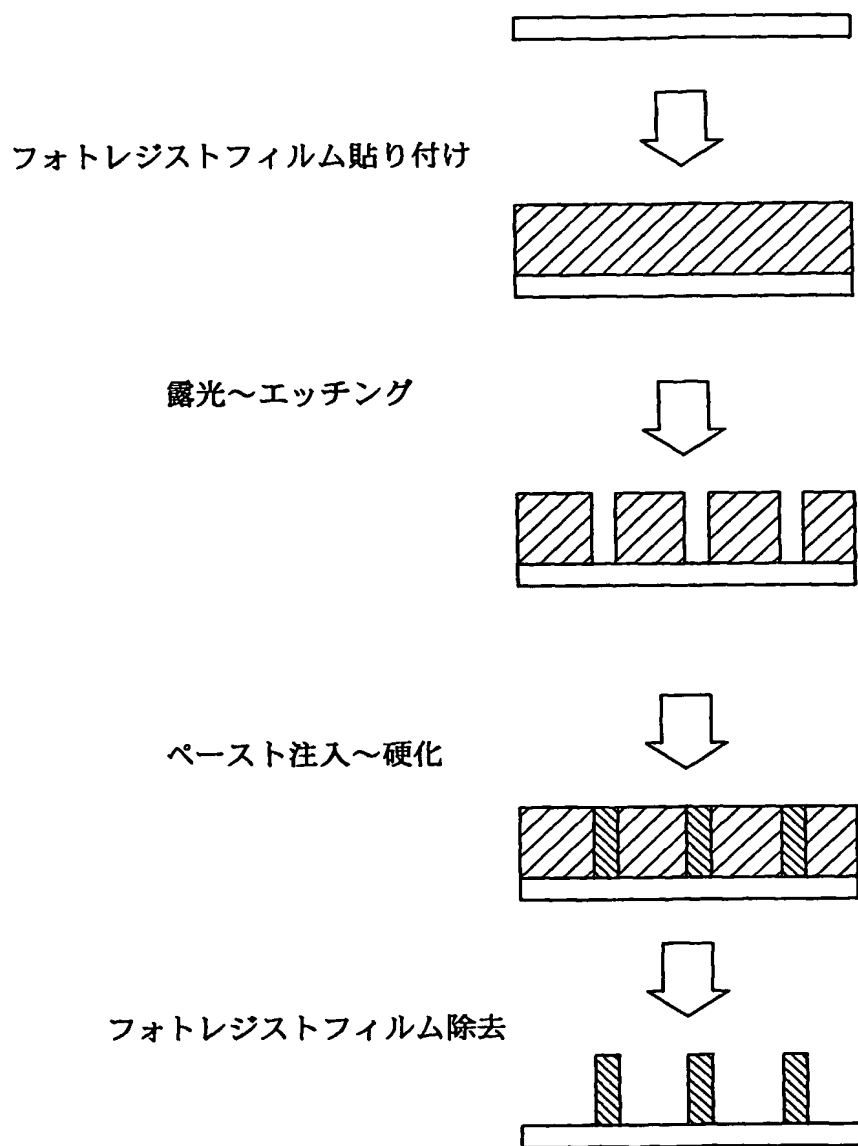
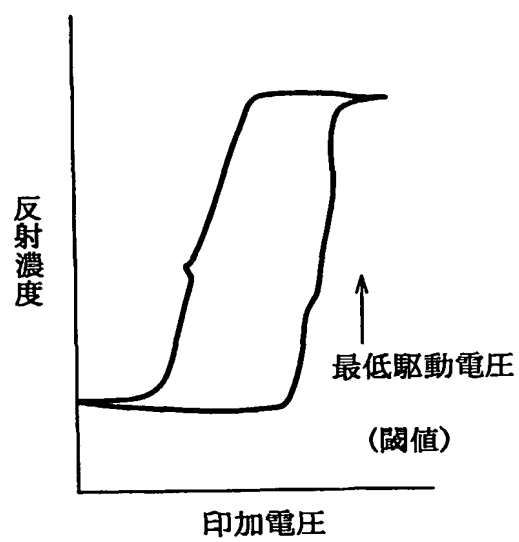
FIG. 8

FIG. 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/02645

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G02F1/167, 1/17

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G02F1/167, 1/17Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/24620 A1 (Minolta Co., Ltd.), 28 February, 2002 (28.02.02), Full text & JP 2001-290179 A	1-31
A	JP 2001-312225 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 09 November, 2001 (09.11.01), Full text (Family: none)	1-31

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 April, 2003 (02.04.03)Date of mailing of the international search report
15 April, 2003 (15.04.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' G02F1/167, 1/17

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' G02F1/167, 1/17

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 2002/24620 A1(ミノルタ株式会社)2002.02.28 全文 & JP 2001-290179 A	1-31
A	JP 2001-312225 A(富士ゼロックス株式会社)2001.11.09 全文 (ファミリーなし)	1-31

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.04.03

国際調査報告の発送日

15.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植田 高盛



2 X

2912

電話番号 03-3581-1101 内線 3294